

Série A, 365

N^o d'ordre
1031

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Emmanuel LEGRAND

INGÉNIEUR DIPLOMÉ DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE D'ÉLECTRICITÉ

1^{re} THÈSE. — SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE CERTAINS SELS
ET DU SODIUM DISSOUS DANS LE GAZ AMMONIAC
LIQUÉFIÉ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 Juin 1900, devant la Commission d'examen.

MM. BOUTY, président.

DITTE,
LEDUC,

} examinateurs.

PARIS

GEORGES CARRÉ ET C. NAUD, EDITEURS

3, RUE RACINE, 3

1900

Série A, 365

N° d'ordre
1031

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Emmanuel LEGRAND

INGÉNIEUR DIPLOMÉ DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE D'ÉLECTRICITÉ

1^{re} THÈSE. — SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE CERTAINS SELS
ET DU SODIUM DISSOUS DANS LE GAZ AMMONIAC
LIQUÉFIÉ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 Juin 1900, devant la Commission d'examen.

MM. BOUTY, président.

DITTE,
LEDUC,

} examinateurs.



PARIS

GEORGES CARRE ET C. NAUD, EDITEURS

3, RUE RACINE, 3

—
1900

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

<i>Doyen.</i>	DARBOUX, <i>professeur.</i>	Géométrie supérieure.
<i>Professeur honoraire.</i> .	HERMITE.	
	DE LACAZE DUTHIERS. .	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST.	Chimie.
	LIPPMANN.	Physique.
	HAUTEFEUILLE. . . .	Minéralogie.
	BOUTY.	Physique.
	APPELL.	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
	POINCARÉ.	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
<i>Professeurs.</i>	YVES DELAGE. . . .	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	GASTON BONNIER. . .	Botanique.
	DASTRE.	Physiologie.
	DITTE.	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS. . .	Géologie.
	GIARD.	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.	Astronomie physique.
	KÖNIGS.	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN.	Géographie physique.
	GOURSAT.	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.	Histologie.
	PELLAT.	Physique.
	HALLER.	Chimie organique.
	PUISEUX.	Mécanique et Astronomie.
	RIBAN.	Chimie analytique.
	RAFFY.	Analyse et Mécanique.
<i>Professeurs adjoints.</i> .	LEDUC.	Physique.
	MATRUCHOT.	Botanique.
	HAUG.	Géologie.
	HADAMARD.	Calcul différentiel et Calcul intégral.
<i>Secrétaire.</i>	FOUSSEREAU.	

A LA MÉMOIRE DE MON GRAND-PÈRE

M. V.-A. LEGRAND

DIRECTEUR GÉNÉRAL DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES
SOUS-SECRÉTAIRE D'ÉTAT AU MINISTÈRE DES TRAVAUX PUBLICS
DÉPUTÉ DE LA MANCHE.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE.

A MONSIEUR BOUTY

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES,
DIRECTEUR DU LABORATOIRE D'ENSEIGNEMENT PHYSIQUE

Hommage de reconnaissance.

INTRODUCTION

L'étude de la conductibilité électrique des dissolutions a une importance très grande en raison des indications qu'elle est susceptible de fournir sur l'état physique de ces dissolutions.

De nombreux savants, au premier rang desquels il convient de nommer MM. Kohlrausch, Bouty, Ostwald, Arrhénius, ont effectué des mesures très variées qui ont mis en lumière un certain nombre de lois intéressantes.

Les plus importantes de ces lois sont relatives aux dissolutions aqueuses et ont été énoncées, l'une par M. Kohlrausch, l'autre par M. Bouty.

1° La loi de M. Kohlrausch se rapporte à tous les sels qui ne réagissent pas sur le dissolvant. La conductibilité moléculaire limite de ces sels s'exprime par la somme de deux nombres caractéristiques des deux ions (1). Ainsi, en attribuant à chaque ion un coefficient spécifique, on parvient à représenter la conductibilité moléculaire de tous ces sels.

(1) KOHLRAUSCH. *Wied. Ann.*, t. VI, p. 1 à 51 et 145 à 210.

Dans les idées d'Arrhénius, adoptées par M. Kohlrausch, les sels aux dilutions extrêmes sont entièrement dissociés en leurs ions. La loi expérimentale de M. Kohlrausch fournirait la preuve de cette dissociation. D'ailleurs, M. Kohlrausch admet que les divers ions se meuvent avec des vitesses différentes, proportionnelles aux nombres de transport de Hittorf. Les coefficients caractéristiques des divers ions pour la conductibilité limite sont eux-mêmes proportionnels aux vitesses de migration de ces ions et par conséquent aux nombres de Hittorf.

Considérons deux sels, AB, AC, ayant un ion commun A : soient μ et μ' les deux conductibilités moléculaires limites, x le coefficient spécifique de l'ion A, y et z ceux des ions B et C. D'après la loi de Kohlrausch, on aura :

$$\begin{aligned}\mu &= x + y, \\ \mu' &= x + z.\end{aligned}$$

Pour un certain nombre de sels en dissolutions très étendues, les nombres de Hittorf relatifs aux deux ions sont égaux, c'est-à-dire que la perte de concentration due à l'électrolyse est la même aux deux pôles. Les coefficients caractéristiques des deux ions sont alors égaux : $x = y$, $x = z$, d'où $y = z$ et par suite $\mu = \mu'$, si les deux sels considérés appartiennent à ce groupe de sels ; en d'autres termes, les conductibilités moléculaires limites de tous les sels dont les deux ions ont des vitesses de migration égales entre elles sont les mêmes.

2° M. Bouty donne à l'électrolyse de ces sels le nom

d'électrolyse normale. C'est dans ce cas seulement que s'applique la loi des conductibilités moléculaires limites égales que nous venons de rappeler et qui a été énoncée par M. Bouty (1).

M. Kohlrausch n'avait pas attaché d'importance à ce cas particulier dans lequel rentrent cependant un grand nombre des sels neutres formés par les acides minéraux.

Les deux lois de M. Bouty et de M. Kohlrausch sont du reste d'accord, la première ne pouvant être inexacte sans que la seconde le soit. D'ailleurs, la loi de M. Bouty est moins générale que celle de Kohlrausch puisqu'elle ne prévoit rien dans le cas où les nombres d'Hittorf sont inégaux.

3° M. Bouty (2) a montré qu'un grand nombre de sels neutres à acides minéraux obéissent à la loi des conductibilités moléculaires limites et que les sels neutres qui n'obéissent pas rigoureusement s'en rapprochent cependant beaucoup à mesure que leur dilution augmente. L'électrolyse dite normale est donc un fait très général pour les dissolutions aqueuses des sels neutres aux dilutions extrêmes. Tandis que la loi de M. Bouty est une loi limite, la loi de M. Kohlrausch s'applique déjà à un assez grand nombre de sels à partir d'une dilution assez médiocre, par exemple à partir de 0,1 molécule gramme par litre.

On aurait tort cependant, comme l'a fait voir M. Bouty (2),

(1) BOUTY. *Ann. Chim. et Ph.*, t. III, p. 433, 1884.

(2) BOUTY. Cours de physique, 2^e supplément, p. 70.

d'en conclure que ces sels sont déjà entièrement dissociés en leurs ions, dans cet état de dilution, ainsi que le suppose la théorie d'Arrhénius. En effet, en poussant la dilution beaucoup plus loin, à 0,0001 de molécule gramme par litre, les conductibilités de ces divers sels, mesurées par M. Kohlrausch lui-même (1), augmentent encore et même augmentent très inégalement.

Le fait que les conductibilités moléculaires s'expriment par la somme de coefficients spécifiques, c'est-à-dire que la loi de M. Kohlrausch est applicable, ne prouve donc ni que les sels sont complètement dissociés, ni même qu'ils sont parvenus au même degré de dissociation.

La théorie d'Arrhénius établit un rapport entre la dissociation électrolytique et un certain nombre de phénomènes observés sur les dissolutions : l'abaissement du point de congélation, l'abaissement de la tension de vapeur, etc.

Les dissolutions électrolytiques présentent un abaissement moléculaire de la température de congélation et de la force élastique maxima de la vapeur plus grand que celui des dissolutions moins conductrices. Pour expliquer ce fait, Arrhénins admet qu'à ce point de vue un ion libre exerce la même action qu'une molécule. La dissociation électrolytique augmente ainsi le nombre des unités actives ; par exemple, une molécule de sel neutre

(1) KOHLRAUSCH et HOLBORN. Das Leitvermögen der Elektrolyte, 1898, *passim*.

à deux ions monovalents donnera un abaissement deux fois plus grand à l'état de dissociation que dans l'état non dissocié.

Le degré de dissociation, calculé d'après les abaissements observés, coïncide à peu près, en général, avec celui que l'on déduit des observations électriques.

Ces dernières ont porté surtout sur les dissolutions aqueuses et aussi sur certaines dissolutions alcooliques(1).

Mais on peut se demander si l'eau ne forme pas un cas en quelque sorte exceptionnel; l'eau présente, en effet, dans bien des phénomènes, des allures spéciales. Dans les idées d'Arrhénius, ce rôle doit être attribué principalement au groupe oxhydrile OH, qui existe aussi dans les alcools.

Il n'est donc pas sans intérêt d'étudier un dissolvant tout différent ne renfermant pas ce groupe.

M. Bouty (2) avait déjà étudié les dissolutions des sels alcalins dans l'acide azotique, presque monohydraté. Il avait reconnu que la loi des conductibilités moléculaires s'applique à peu près aussi bien à ces dissolutions qu'aux dissolutions aqueuses.

L'ammoniaque anhydre (gaz ammoniac liquéfié) est susceptible de dissoudre un certain nombre de sels métalliques et les dissolutions obtenues possèdent une con-

(1) LENZ, VINCENTINI, STEPHAN, FITZPATRICK, G. WIEDEMANN. *Electricität*, 4^e éd., I, p. 650 sqq.

(2) M. BOUTY. Sur la conductibilité de l'acide azotique et sur une généralisation de la loi des conductibilités moléculaires. Mémoires publiés par la Société Philomathique à l'occasion du centenaire de sa fondation, 1888, p. 137.

ductibilité électrique du même ordre de grandeur que la conductibilité électrique des dissolutions aqueuses de même concentration. En outre, elle dissout aussi le sodium métallique, en donnant une dissolution fortement conductrice à laquelle ses propriétés spéciales ont fait attribuer la conductibilité métallique par M. Cady (1).

Sur les indications de M. Bouty, j'ai entrepris l'étude de ces dissolutions ammoniacales. Mon but principal a été d'en déterminer la conductibilité électrique. Accessoirement j'ai mesuré pour un certain nombre d'entre elles la température d'ébullition, afin de comparer les résultats obtenus par cette méthode ébullioscopique à ceux que m'a donnés la méthode électrique. J'ai cherché de même si la relation observée dans les dissolutions aqueuses entre la conductibilité et la viscosité du dissolvant se vérifiait dans le cas des dissolutions ammoniacales.

A. CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE

I. Expériences antérieures.

La conductibilité électrique des gaz liquéfiés, en particulier de l'ammoniaque, a été assez peu étudiée.

Dans un mémoire (2) publié en 1878, Bleekrode décrit une série d'expériences sur ce sujet, sans d'ailleurs

(1) CADY. *The Journal Physical Chemistry*, t. I, p. 711, 1897.

(2) BLEEKRODE. *Phil. Mag.* [5], 5, p. 375.

entrer dans de grands détails, au moins en ce qui concerne l'ammoniaque.

Bleekrode employait comme récipient un tube à liquéfaction de Faraday ; les extrémités du tube sont traversées par des fils de platine scellés dans le verre et qui servent d'électrodes.

L'un de ces fils traverse presque toute la longueur du tube et vient se terminer à quelques millimètres de l'autre qui est, au contraire, très court : l'un et l'autre sont repliés en forme d'anneau à leur extrémité. On fait se rassembler le gaz liquéfié dans le fond du tube sur les deux fils et c'est la conductibilité de la couche comprise entre les deux anneaux que l'on mesure. On l'évalue d'après la déviation éprouvée par un galvanomètre à fil fin inséré en même temps que le tube dans le circuit d'une pile de 20 éléments Bunsen.

Pour obtenir l'ammoniaque, on enferme dans le tube du chlorure de calcium ou du chlorure d'argent saturé de gaz, avec de la chaux vive et du sodium pour éliminer l'eau. Le liquide obtenu est distillé plusieurs fois sur le sodium. Bleekrode a constaté ainsi que l'ammoniaque liquéfiée possède une conductibilité notablement plus grande que celle des autres gaz liquéfiés. Elle est décomposée par le courant avec un vif dégagement de gaz, l'électrode positive est noircie et on observe ensuite un courant de dépolarisation très appréciable. Pendant le passage du courant, le liquide se colore en bleu. Bleekrode n'a pas pu déterminer la nature des produits de la décomposition.

Comme on le voit, les expériences de Bleekrode n'ont

qu'une valeur qualitative d'autant plus que l'auteur s'est contenté de comparaisons et n'a pas effectué de mesures proprement dites.

Expériences de M. Cady. — Récemment, M. Cady (1) a étudié de nouveau les propriétés électriques des dissolutions ammoniacales.

M. Cady rappelle que Weyl et Gore ont pu produire des réactions variées entre des substances dissoutes dans l'ammoniaque. D'autre part, on connaît un nombre assez grand de composés formés par l'ammoniaque avec différents sels métalliques dont les propriétés sont très analogues à celles des hydrates salins. Leur composition est bien définie, beaucoup sont cristallisés, il s'en trouve plusieurs qui se dissocient à une température plus ou moins élevée en perdant leur gaz ammoniac. Cette décomposition est limitée par une tension du gaz ammoniac qui est une fonction de la température. Ces propriétés rappellent d'une manière évidente celles des hydrates efflorescents.

M. Cady emploie l'ammoniaque liquéfiée telle qu'on la trouve dans le commerce.

Cette ammoniaque est introduite dans un tube à doubles parois évacuées (tube dit de Dewar); ce tube est fermé par un bouchon de liège dans lequel sont pratiquées les ouvertures nécessaires pour laisser passer les électrodes et le tube de verre qui sert au dégagement du gaz; sur le trajet de ce dernier est inséré un tube ren-

(1) CH. CADY. *The Journal of Physical Chemistry*, novembre 1897, n° 11.

fermant de la chaux sodée, qui protège l'intérieur du récipient contre l'humidité extérieure. Les électrodes sont des lames de platine maintenues en place par des tiges de verre soudées aux fils d'amenée du courant.

L'auteur ne désigne pas expressément la méthode de mesure qu'il a employée : il paraît, d'après quelques détails, qu'il déduit la conductibilité de la mesure de l'intensité du courant fourni par une force électromotrice comme dans le circuit renfermant le tube à ammoniacque. Dans le cas de l'ammoniacque pure, il n'a pu obtenir de courant appréciable avec six accumulateurs. Il déclare n'avoir pu constater de courant qu'en employant une force électromotrice de 110 volts avec des électrodes de 25 centimètres carrés de surface placées à un centimètre l'une de l'autre. Dans ces conditions, dit-il, il passe *seulement quelques centièmes* d'ampère. Cette circonstance laisse supposer que son galvanomètre n'est pas extrêmement sensible.

L'auteur, lui-même, signale dans ses mesures plusieurs causes d'erreur. En particulier le liquide se met à bouillir violemment autour des électrodes, ce qui accroît la résistance apparente. S'il s'agit d'une dissolution de sel, il s'ensuit encore une variation rapide de la concentration qu'il devient difficile de déterminer avec quelque exactitude.

Cet inconvénient tient en grande partie à la valeur considérable des forces électromotrices employées. Il serait préférable de réduire cette force électromotrice et de se servir d'un galvanomètre très sensible, si l'on voulait s'en tenir à cette méthode. Mais alors on se heurte à

une autre difficulté. Dans la plupart des cas, le passage du courant provoque une force électromotrice de polarisation qui est de l'ordre de grandeur du volt. L'erreur qui en résulte est de l'ordre du centième, c'est-à-dire négligeable, quand la force électromotrice est de 110 volts, mais devient de l'ordre du dixième quand on réduit la force électromotrice à 10 volts.

Cady conclut que l'ammoniaque liquéfiée possède comme l'eau la faculté de dissocier les sels qui s'y dissolvent : les conductibilités moléculaires de différents sels sont en général plus grandes dans l'ammoniaque que dans l'eau, comme le montre le tableau des expériences de M. Cady (voir p. 38).

Pendant que j'effectuais mes expériences a paru sur le même sujet un mémoire de Goodwin et Maurice de Kay Thompson (1).

Ces physiciens ont adopté la méthode du courant alternatif et du téléphone.

Ils ont opéré sous pression afin d'éviter divers inconvénients : l'ébullition du liquide au voisinage des électrodes, qui rend douteux le minimum dans le téléphone ; la variation de concentration par évaporation ; la nécessité de limiter les mesures à l'ammoniaque prise à sa température d'ébullition.

Le récipient à ammoniaque en verre épais a la forme d'une burette, ce qui facilite la lecture du volume du

(1) GOODWIN et MAURICE DE KAY THOMPSON. *Phys. Review*, VIII, janvier 1899.

liquide. Le volume réel correspondant à chaque lecture est déterminé par un calibrage préalable. Les électrodes sont en platine.

Pour obtenir l'homogénéité de la solution, on diminue légèrement la pression de manière à faire bouillir l'ammoniaque.

Afin d'assurer la régularité de l'ébullition, on a scellé dans le fond du récipient un fil de platine : les bulles qui prennent naissance au contact de ce fil de platine agitent vigoureusement la solution.

MM. Goodwin et Thompson ont trouvé aussi que la conductibilité moléculaire des sels est plus grande dans l'ammoniaque que dans l'eau. Elle croît avec la dilution comme dans le cas des solutions aqueuses. « L'ammoniaque exercerait donc une action dissociante plus énergique que celle de l'eau ». Cette conclusion est confirmée encore le fait que les sels de mercure dissous dans l'ammoniaque conduisent assez bien l'électricité, tandis que leurs dissolutions aqueuses ne laissent pas passer le courant.

Choix de la méthode.

Je me suis proposé de réaliser les mesures de conductibilité de l'ammoniaque pure ou contenant des sels en dissolution en employant une force électromotrice aussi faible que possible ; on évite ainsi les perturbations dues à l'échauffement du liquide, à l'ébullition qui en résulte et aux changements de composition que peut provoquer le passage d'une quantité notable d'électricité.

D'autre part, j'ai préféré l'emploi du courant continu à celui du courant alternatif. En effet l'ammoniaque liquide possède un pouvoir diélectrique considérable (1) et le système des électrodes présente une capacité sensible.

L'influence de cette capacité complique notablement la mesure par le courant alternatif. Il existe, il est vrai, des dispositifs qui permettent d'éliminer cette influence, mais le réglage devient assez long et dans le cas actuel il importe, au contraire, de rendre les lectures aussi rapides que possible. Il est difficile, en effet, de maintenir constant l'état de la dissolution. Pour ces motifs j'ai cru devoir arrêter mon choix sur la méthode électrométrique en adoptant, sauf des modifications imposées par la nature du dissolvant, la forme que lui a donnée M. Bouty (2).

Rappelons d'abord le principe de la méthode, soit x la résistance à mesurer, i l'intensité du courant qui la traverse, e la différence de potentiel prise aux extrémités de la résistance x ; la loi d'Ohm nous donne la relation bien connue :

$$e = ix.$$

Connaissant e et i on peut déduire x de cette relation. On peut d'ailleurs s'affranchir aisément de la mesure de i . Supposons, en effet, que dans le même circuit se trouve

(1) GOODWIN. *Loc. cit.* ; COOLIDGE. *Wiedemann Ann.*, LXVI, p. 130.

(2) Sur la conductibilité de l'acide azotique et sur une généralisation de la loi des conductibilités moléculaires, Mémoire de M. BOUTY, publié par la Société Philomathique, à l'occasion du centenaire de sa fondation, 1888.

une résistance bien connue R entre les extrémités de laquelle la différence de potentiel soit e' , on aura la relation :

$$e' = iR,$$

et par suite :

$$x = R \frac{e}{e'}.$$

La détermination de x revient donc à celle de $\frac{e}{e'}$, ce que l'on réalise par la méthode de compensation.

Dans un circuit indépendant du premier, on dispose en série deux boîtes de résistance identiques A et B et on oppose successivement à e et à e' la différence de potentiel prise aux bornes de B. On fait varier chaque fois la résistance de B jusqu'à obtenir l'équilibre que l'on constate par l'électromètre capillaire. En A, toutes les chevilles ont été primitivement enlevées, tandis qu'en B elles sont toutes restées ; chaque fois que l'on enlève une cheville en B, on la replace en A sur la bobine correspondante.

De cette façon, la résistance totale du circuit de compensation et par suite l'intensité du courant I reste invariable. Si donc R et R' sont les résistances lues sur la boîte B, quand l'équilibre est obtenu respectivement avec e et e' , on a :

$$e = RI$$

$$e' = R'I$$

d'où :

$$\frac{e}{e'} = \frac{R}{R'}.$$

L'application de cette méthode aux résistances métal-

liques n'offre aucune difficulté (la méthode de Kirchhoff pour mesurer les faibles résistances en est une variante) ; mais dans le cas des résistances électrolytiques il est indispensable d'éliminer les effets dus à la polarisation. Dans ce but on prend la différence de potentiel non pas entre les électrodes principales, mais entre deux électrodes auxiliaires plongeant dans l'électrolyse (Bouty). Ces deux électrodes reliées aux bornes de l'électromètre forment un circuit dérivé qui reste constamment ouvert ; il n'est traversé que par la quantité d'électricité, très faible, nécessaire à la charge de l'électromètre. Les électrodes auxiliaires ou électrodes parasites ne se polarisent ainsi, en général, que d'une manière insensible. Cependant, dans le cas actuel, les mesures que j'ai tenté d'effectuer avec des électrodes parasites en fil de platine étaient fort irrégulières et à peu près inutilisables. Il était donc indispensable d'employer comme électrodes parasites des électrodes impolarisables.

Ces électrodes sont formées d'un siphon rempli d'une dissolution saline convenablement choisie. L'une des extrémités du siphon constitue la prise de contact, l'autre extrémité débouche dans un flacon rempli de la même solution ; dans ce flacon plonge une lame du métal même du sel. Comme on le sait, la plupart des métaux plongés dans une dissolution d'un de leurs sels ne se polarisent point et, d'autre part, les contacts électrolytiques sont exempts de cet inconvénient, on réussit ainsi à établir les liaisons sans introduire de surface de contact polarisable.

Nous verrons, ci-après, la description de l'électrode employée.

Description de l'appareil.

Je me suis appliqué à réaliser un dispositif satisfaisant aux conditions suivantes :

1° L'étanchéité, afin d'éviter la diffusion de l'ammoniaque ;

2° La possibilité de mesurer dans chaque expérience, sur le même échantillon, la conductibilité de l'ammoniaque et celle de la dissolution ;

3° L'homogénéité de la solution obtenue par une agitation énergique.

Il convient aussi, bien entendu, de soustraire autant que possible l'ammoniaque à l'action de l'air extérieur.

Le récipient est un tube à doubles parois évacuées *a* (voir fig. 1) ayant environ 3 centimètres de diamètre intérieur et 20 centimètres de hauteur. Ce tube est fermé par un bouchon de caoutchouc percé de 3 trous.

L'un de ces trous donne passage à un tube de verre *d* qui sert à l'introduction de l'ammoniaque.

Les deux autres livrent passage à des tubes *c* qui renferment les électrodes principales et parasites. Chacun de ces tubes mesure 10 millimètres de diamètre à sa partie supérieure ; il se continue à sa partie inférieure par un tube capillaire *e*, long d'environ 8 centimètres, sur un diamètre intérieur d'un millimètre. Ces tubes sont fermés par des bouchons de liège paraffiné qui donnent passage à deux autres tubes de verre : l'un *f* porte à sa partie inférieure un fil de platine scellé qui servira d'électrode principale. Il est relié à la source de courant par

un fil de cuivre plongeant jusqu'au fond : le contact est assuré par du mercure.

Le second tube *g* forme l'électrode parasite et débouche aussi près que possible de l'orifice du tube capillaire.

La construction de l'électrode impolarisable qui devait réunir l'électrode parasite au reste de l'appareil n'était pas sans quelques difficultés.

On ne pouvait employer les dissolutions aqueuses qui se seraient congelées dans l'ammoniaque liquide (-33°). Après quelques essais infructueux, j'ai utilisé une électrode impolarisable de Helmholtz, dans laquelle l'alcool remplaçait l'eau comme dissolvant.

Cette électrode (voir fig. 2) est, en effet, constituée par un flacon dont le fond est recouvert d'une couche de mercure. Sur ce mercure on a versé une bouillie épaisse de calomel délayé avec une dissolution de chlorure de sodium dans l'alcool éthylique ; on achève de remplir le flacon avec cette dissolution. Le mercure est relié électriquement à l'extérieur par un fil de platine *p* scellé à l'extrémité d'un tube de verre qui l'isole de la solution de chlorure.

Dans ce tube pénètre un fil de cuivre dont le contact est assuré avec le platine par une goutte de mercure. Un siphon *h* plonge d'une part dans la dissolution de chlorure qui le remplit ainsi que le tube *g* relié au siphon par un joint de caoutchouc. Le sel alcalin ne donne pas de précipité dans l'ammoniaque comme cela arriverait avec les sels des métaux lourds. D'autre part, la conductibilité de la solution alcoolique, quoique bien plus faible

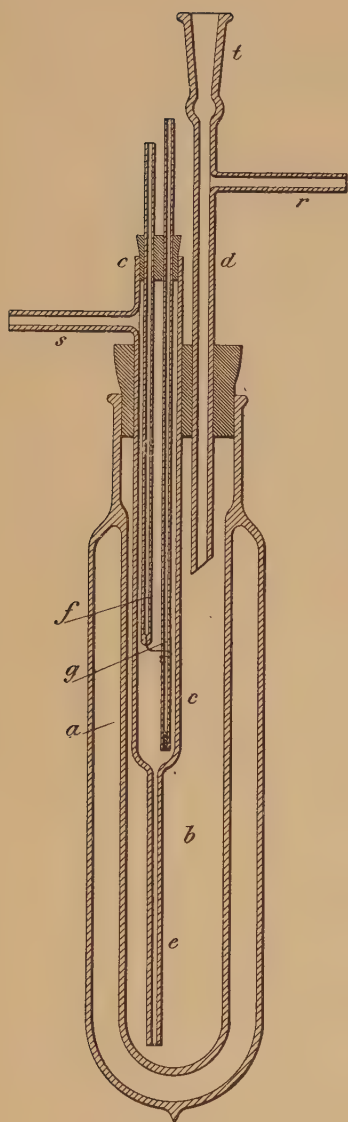


FIG. 1.

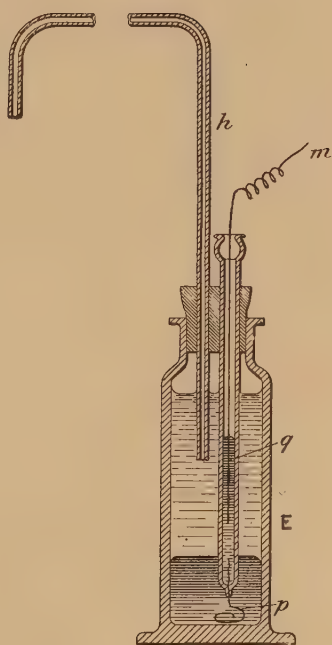


FIG. 2.

que celle de la solution aqueuse, est suffisante pour assurer l'égalisation rapide des potentiels. Pour empêcher l'excès de pression, qui règne dans l'intérieur du récipient, de chasser le liquide du siphon, l'orifice inférieur du tube *g* est fermé par un tampon de papier Joseph. Ce tampon s'imprègne de la dissolution, empêche le mouvement du liquide sans interrompre la communication électrique.

Le tube *d* (fig. 1) porte un branchement latéral *r* qui permet à l'ammoniaque vaporisée de s'échapper. En diminuant l'orifice d'échappement, on est à même de provoquer à l'intérieur du récipient une légère surpression qui fait monter le liquide dans les tubes capillaires *e* et dans les tubes larges qui les surmontent. L'ammoniaque qui peut se vaporiser dans l'intérieur de ces tubes s'échappe par *s*. En réglant l'échappement du gaz par *r* on maintient le niveau du liquide à peu près constant à un centimètre environ au-dessus du platine de l'électrode principale. Ce platine est enroulé en forme d'anneau horizontal pour répartir l'arrivée du courant d'une manière aussi uniforme que possible dans la section du tube.

La résistance offerte au courant par la colonne d'ammoniaque est constituée pour la plus grande partie par celles des colonnes capillaires. Aussi, comme je l'ai vérifié constamment, une petite variation dans la position des électrodes, tant parasites que principales, n'a pas d'influence appréciable sur la mesure. Un calcul très simple montre, du reste, que la résistance de la partie du liquide comprise entre les électrodes et l'extrémité supé-

rieure des tubes capillaires est inférieure au $\frac{1}{1000}$ de la résistance totale. La construction de l'appareil oblige, du reste, les électrodes à occuper une position à peu près invariable.

Le schéma des connexions est représenté par la figure 3. Dans le circuit de la pile P sont disposés en

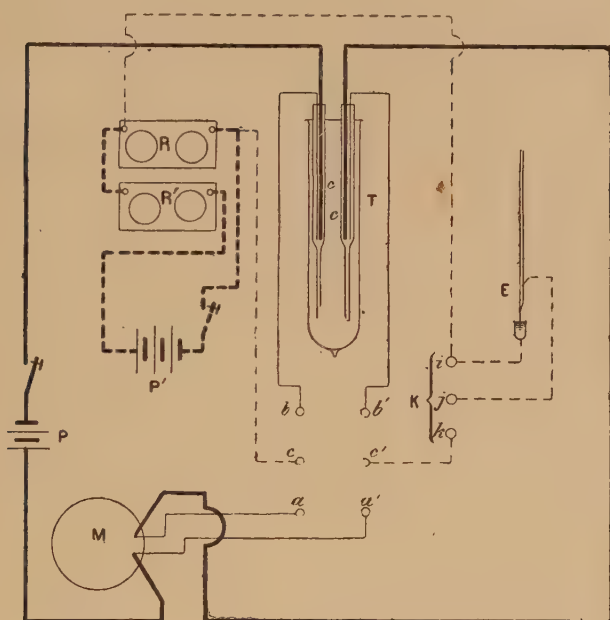


FIG. 3.

série un mégohm de Carpentier M et la colonne d'ammoniaque T. Les bornes du mégohm sont reliées aux godets à mercure a , a' , les électrodes parasites aux godets b , b' . Le circuit de compensation comprend la pile P' et les deux boîtes de résistances en décades circu-

lares R et R' . L'une des bornes de la résistance R communique avec le godet c placé au milieu de la droite ab ; l'autre communique avec le godet c' placé sur le milieu de $a'b'$, mais par l'intermédiaire de l'électromètre capillaire E et d'un commutateur K à 3 godets en ligne droite i, j, k . Le godet i est relié directement d'une part à la résistance R , d'autre part à l'une des bornes de l'électromètre. Le godet j est relié à l'autre borne de l'électromètre et enfin le godet k au godet c' . Un double pont permet d'établir les liaisons $bc, b'c'$ ou $ac, a'c'$. Dans le premier cas on oppose, à la différence de potentiel de compensation (aux bornes de R), la différence de potentiel entre les électrodes parasites, dans le second cas, la différence de potentiel aux bornes du mégohm. Sur le commutateur K se trouve un levier à 3 pointes; la pointe du milieu plonge constamment dans le godet j . Dans l'intervalle des mesures, le levier est placé de telle sorte que l'une des pointes extrêmes plonge dans le godet i : l'électromètre est alors fermé sur lui-même; en faisant basculer le levier, on réunit jk et l'électromètre se trouve dans le circuit de compensation.

Il semble que l'on aurait pu relier directement les godets j et c' , mais dans ce cas, en mettant l'électromètre en court circuit, on aurait fermé un circuit sur les électrodes parasites, ce que j'ai voulu éviter pour réduire au minimum les chances de polarisation.

MARCHE DE L'EXPÉRIENCE

1° *Étalonnage de l'appareil.*— Pour connaître la valeur

des conductibilités spécifiques d'après les données immédiates des expériences, il faudrait déterminer les dimensions géométriques de la colonne liquide dont on a mesuré la résistance. La forme de l'appareil se prête peu à la mesure directe de ces dimensions.

Il est tout indiqué de recourir de préférence à un étalonnage de l'appareil au moyen d'une solution de conductibilité spécifique connue.

J'ai choisi la dissolution de chlorure de potassium dont la conductibilité a été déterminée par M. Bouty (1) avec le plus grand soin pour un grand nombre de concentrations.

J'ai adopté la solution centinormale dont la conductibilité spécifique est du même ordre de grandeur que la plupart de celles que j'avais à mesurer.

J'ai évidemment tenu compte de l'influence de la température sur la conductibilité de la solution.

2° *Préparation de l'ammoniaque.* — L'expérience fondamentale sur la conductibilité de l'ammoniaque a été effectuée sur de l'ammoniaque aussi pure que possible, obtenue par distillation de l'ammoniaque liquide du commerce.

Le gaz sortant de la bouteille passe dans un flacon laveur contenant en petite quantité une solution très concentrée de potasse, pour retenir une grande partie des matières grasses; puis il se dessèche en traversant des tubes dont la longueur totale atteint 4 mètres,

(1) *Ann. de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XIV, 1888.

remplis de chaux sodée, enfin il passe sur du sodium fondu pour éliminer les ammoniaques composées et les hydrocarbures. Le gaz ainsi purifié vient se liquéfier dans un serpentín en verre entouré d'un mélange de neige carbonique et d'éther. L'extrémité de ce serpentín est rodée et vient s'engager dans la partie supérieure *t* du tube *d* (fig. 1). Le liquide tombe dans le récipient dont toutes les pièces ont été soigneusement desséchées. Pour éviter l'introduction de l'humidité extérieure le tube de dégagement *r* débouche dans une éprouvette remplie de chaux sodée.

L'ammoniaque ainsi obtenue se présente sous l'aspect d'un liquide mobile incolore et transparent. Il s'évapore complètement sans laisser le moindre résidu.

Des expériences comparatives effectuées sur l'ammoniaque ainsi distillée et sur de l'ammoniaque prise directement dans la bouteille ou simplement filtrée sur un tampon d'amianté ont donné une conductibilité toujours plus grande pour cette dernière. Cependant la différence n'est pas tellement grande que j'ai cru devoir m'astreindre à répéter l'opération assez longue et délicate de la distillation pour l'ammoniaque destinée à dissoudre les sels : la conductibilité propre de l'ammoniaque n'étant en général, comme nous le verrons, qu'une très faible fraction de la conductibilité des dissolutions salines. Je dois dire, cependant, que cette ammoniaque de la bouteille laisse après évaporation un léger enduit de matières grasses sur le fond du récipient.

Lorsque l'on veut opérer sur une dissolution, on met un poids déterminé de sel (en général 0^{gr},05) dans un

petit tube de verre mince à fond plat et qui est maintenu à la partie supérieure du récipient par un fil de platine qui traverse le bouchon. Un petit crochet, que l'on manœuvre de l'extérieur, permet de précipiter le sel dans l'ammoniaque sans ouvrir l'appareil.

Après avoir mesuré la conductibilité de l'ammoniaque pure, on fait tomber le sel dans le liquide. En fermant les tubes de dégagement *s*, on fait refluer l'ammoniaque liquide et gazeuse contenue dans les tubes *c*, ce qui produit une agitation énergique du liquide.

L'ammoniaque s'évapore progressivement, ce qui permet d'opérer sur différentes concentrations ; l'évaporation est assez lente, toutefois, pour que la variation de concentration soit insensible pendant la durée d'une lecture.

On détermine le volume de l'ammoniaque à l'aide d'une graduation en parties d'égale longueur tracées sur le tube. Cette graduation a été au préalable étalonnée à l'eau distillée.

Causes d'erreur.

Malgré toutes les précautions prises, les causes d'erreur restent assez nombreuses. Nous trouvons d'abord les mêmes difficultés que dans le cas des solutions aqueuses très étendues.

Or, on sait que, sauf des cas particulièrement favorables, il est difficile de mesurer la conductibilité de ces solutions avec une précision supérieure au centième.

La cause d'erreur la plus notable réside dans l'incertitude qui affecte la détermination de la concentration. En effet, on a préparé les solutions en introduisant un poids connu du sel dans le tube contenant l'ammoniaque. Le volume de la dissolution est déterminé par la lecture de la graduation tracée sur ce tube.

Pour obtenir différentes concentrations, on s'est borné, dans un certain nombre de cas, à laisser s'évaporer l'ammoniaque. Dans d'autres cas, on enlevait un volume connu de la solution que l'on remplaçait par de l'ammoniaque pure.

La mesure du volume de l'ammoniaque est entachée d'une erreur de l'ordre du centième; en effet, la hauteur totale du liquide varie entre 4 et 8 centimètres, on peut apprécier la hauteur du niveau à $1/2$ millimètre près, ce qui occasionne une erreur relative de 1,25 pour 100 ou plus.

Le poids du sel ne peut être guère déterminé qu'à 1 milligramme près, soit à 4 pour 100 près. On ne peut augmenter ce poids qui, dans bien des cas, suffit presque à saturer le plus grand volume d'ammoniaque employé.

En outre, pendant la lecture, la concentration de la dissolution contenue dans le tube *c* peut varier légèrement par suite de l'évaporation. Il résulte des lectures faites en renouvelant le liquide que cette variation reste bien au-dessous des autres erreurs signalées.

Quant à l'exactitude de l'équilibre établi sur l'électromètre, elle est de beaucoup supérieure à ce qui est nécessaire. La température reste constamment celle de l'ammoniaque s'évaporant sous la pression atmosphérique et reste sensiblement la même (à $1/2$ degré près).

Conductibilité de l'ammoniaque pure.

Mes premières mesures effectuées sur l'ammoniaque pure dans l'appareil à tubes capillaires décrit ci-dessus ont montré que la résistance de cet appareil rempli d'ammoniaque était très grande (40 à 50 mégohms).

Ce rapport élevé entre la résistance de l'ammoniaque et le mégohm de comparaison augmentait l'incertitude de la mesure ; aussi ai-je employé, pour les mesures relatives à l'ammoniaque, un autre appareil identique à celui que j'ai décrit, à cela près que les tubes capillaires étaient remplacés par des tubes plus larges, d'un diamètre intérieur de trois millimètres environ.

Cet autre appareil est aussi étalonné avec la solution de chlorure de potassium.

Conductibilité des dissolutions salines.

Les sels employés dans ces expériences sont les sels purs du commerce dont la pureté est suffisante pour cet usage.

La conductibilité spécifique de chacune des dissolutions se calcule aisément en fonction des données immédiates de l'expérience.

Soit, en effet, c la conductibilité spécifique cherchée, c' celle de la solution de chlorure de potassium 0,01 normale, R la résistance mesurée relative au premier

liquide et R' cette résistance quand l'appareil renferme du chlorure de potassium, on aura :

$$c = c' \frac{R}{R'}$$

L'étalonnage de l'appareil étant fait à t° on a, d'après les mesures de M. Bouty :

$$c' = 7,547 \cdot 10^{-4} (1 + 0,0333t).$$

J'ai employé trois appareils différents. Pour le premier A :

$$R' = 1,145 \text{ mégohms.}$$

$$t = 18^{\circ}.$$

d'où :

$$c'R' = 1,382 \cdot 10^{-3}$$

et par suite :

$$c = \frac{1,382 \cdot 10^{-3}}{R}$$

R étant exprimé en mégohms.

Pour l'appareil B, étalonné de même à 18° ,

$$R' = 0,923 \text{ mégohms.}$$

d'où :

$$c = \frac{1,114 \cdot 10^{-3}}{R}$$

et pour l'appareil C (à gros tubes) :

$$R' = 0,118 \text{ mégohms à } 15^{\circ},9$$

$$c' = 1,166 \cdot 10^{-3}$$

$$c = \frac{0,1376 \cdot 10^{-3}}{R}.$$

Dans le calcul de la conductibilité moléculaire, j'ai

tenu compte de la conductibilité spécifique du dissolvant : cette conductibilité mesurée à chaque expérience sur l'ammoniaque même qui servait ensuite à faire la dissolution était retranchée de la conductibilité spécifique de la dissolution. La conductibilité moléculaire qui figure dans les tableaux ci-dessous est le quotient de la différence par le nombre de molécules gramme contenu dans un litre de dissolution.

Résultats. — Chlorure d'ammonium. — $\text{AzH}^4\text{Cl} = 53,5$.

Ce sel se dissout très bien dans l'ammoniaque liquide en donnant une solution tout à fait limpide.

Conductibilité spécifique de l'ammoniaque :

$$C_{\text{AzH}^3} = 0,0237.10^{-3}.$$

POIDS DU SEL PAR LITRE DE SOLUTION	NOMBRE de MOLECULES PAR LITRE	CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE (observée).	CONDUCTIBILITÉ MOLECULAIRE
25 ^r ,830	0,05290	3,188.10 ⁻³	60.10 ⁻³
2 420	0,04520	3,018. »	68. »
2 000	0,03730	2,608. »	70. »
0 341	0,00638	0,868. »	132. »
0 164	0,00307	0,627. »	196. »
0 092	0,00170	0,442. »	244. »
0 053	0,00092	0,304. »	285. »
0 030	0,00056	0,225. »	359. »

Chlorure de potassium. — $\text{KCl} = 74,5$.

Ce sel est moins soluble que le précédent. Cependant la dissolution devient limpide.

Conductibilité spécifique de l'ammoniaque :

$$C_{\text{AzH}^3} = 0,0229.10^{-3}.$$

POIDS DU SEL PAR LITRE DE SOLUTION	NOMBRE de MOLECULES PAR LITRE	CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE (observée).	CONDUCTIBILITÉ MOLECULAIRE
187,710	0,0229	0,810. 10 ⁻³	34. 10 ⁻³
1 562	0,0209	0,670. »	31. »
1 443	0,0193	0,555. »	27. »
1 373	0,0184	0,446. »	23. »

Ce tableau se rapporte à des concentrations élevées. Le tableau suivant comprend des dilutions plus considérables.

$$C_{\text{AzH}^3} = 0,0222. 10^{-3}.$$

POIDS DU SEL PAR LITRE	NOMBRE de MOLECULES PAR LITRE	CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE (observée).	CONDUCTIBILITÉ MOLECULAIRE
087,0743	0,000999	0,0646. 10 ⁻³	42. 10 ⁻³
0 0446	0,000597	0,0776. »	93. »
0 0279	0,000393	0,1145. »	235. »
0 0163	0,000219	0,1046. »	376. »
0 0093	0,000127	0,1040. »	645. »
0 0054	0,000072	0,0822. »	833. »
0 0030	0,000040	0,0697. »	1242. »
0 0017	0,000022	0,0576. »	1608. »

Remarque. — Nous ne donnons les deux dernières lignes de ce tableau qu'à titre d'exemple montrant l'accroissement de la conductibilité moléculaire à mesure que la dilution augmente. Il est impossible d'attribuer à ces nombres la même importance qu'aux précédents.

Chlorure de rubidium. — $\text{RbCl} = 121.$

Ce sel se dissout bien dans l'ammoniaque, la solution est limpide.

$$C_{\text{AzH}^3} = 0,0273. 10^{-3}.$$

POIDS DU SEL PAR LITRE	NOMBRE de MOLECULES PAR LITRE	CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE (observée).	CONDUCTIBILITÉ MOLECULAIRE
0gr,0709	0,000586	0,0520. 10 ⁻³	42. 10 ⁻³
0 0465	0,000384	0,0663. »	101. »
0 0267	0,000221	0,0816. »	245. »
0 0151	0,000124	0,0725. »	364. »
0 0087	0,000072	0,0703. »	597. »

Remarque. — L'examen des tableaux concernant les chlorures de potassium et de rubidium donne lieu à plusieurs remarques. D'abord la presque identité des nombres obtenus avec les deux sels pour les mêmes concentrations en poids. Ensuite on voit que pour ces deux sels la conductibilité spécifique passe par un maximum correspondant à une concentration comprise entre 0,025 et 0,030 molécule par litre.

Chlorure de thallium. — $\text{TlCl} = 239,5$

Ce sel est *facilement* soluble dans l'ammoniaque.

$$C_{\text{AzH}_3} = 0,0325. 10^{-3}.$$

POIDS DU SEL PAR LITRE	NOMBRE de MOLECULES PAR LITRE	CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE (observée).	CONDUCTIBILITÉ MOLECULAIRE
0gr,070	0,000293	0,0873. 10 ⁻³	187. 10 ⁻³
0 039	0,000162	0,0802. »	294. »
0 022	0,000091	0,0632. »	337. »
0 012	0,000050	0,0571. »	472. »
0 0075	0,000031	0,0453. »	413. »

Iodures. — Les iodures paraissent en général se dissoudre très facilement dans l'ammoniaque liquide. Les expériences relatives à ces sels sont certainement parmi

les meilleures que j'ai pu effectuer. Les lectures sont bien régulières et très concordantes.

POIDS DU SEL PAR LITRE	NOMBRE de MOLECULES PAR LITRE	CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE (observée).	CONDUCTIBILITÉ MOLECULAIRE
---------------------------	-------------------------------------	---	-------------------------------

Iodure de potassium. — $KI = 166$.

$$C_{AzH^3} = 0,0261.10^{-3}.$$

28 ^r ,241	0,0135	2,366.10 ⁻³	173.10 ⁻³
2 125	0,0128	2,307. »	178. »
1 941	0,0116	2,044. »	173. »
1 775	0,0107	1,938. »	179. »

Iodure de sodium. — $NaI = 153$.

$$C_{AzH^3} = 0,0230.10^{-3}.$$

28 ^r ,265	0,0151	2,342.10 ⁻³	153.10 ⁻³
2 205	0,0147	2,276. »	153. »
1 665	0,0110	1,820. »	163. »

Iodure d'argent. — $AgI = 235$.

$$C_{AzH^3} = 0,0251.10^{-3}.$$

28 ^r ,35	0,01	0,4850.10 ⁻³	46.10 ⁻³
0 235	0,001	0,1580. »	133. »
0 0235	0,0001	0,0612. »	361. »

POIDS DU SEL PAR LITRE	NOMBRE de MOLECULES PAR LITRE	CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE (observée)	CONDUCTIBILITÉ MOLECULAIRE
---------------------------	-------------------------------------	--	-------------------------------

Iodure d'ammonium. $\text{AzH}^4\text{I} = 145$.

$$C_{\text{AzH}^3} = 0,032.10^{-3}.$$

1 gr, 45	0,01	1,8300. 10^{-3}	180. 10^{-3}
0 145	0,001	0,2750. »	243. »
0 0145	0,0001	0,0553. »	234. »

Iodure de plomb. — $\text{PbI}^2 = 460$.

$$C_{\text{AzH}^3} = 0,032.10^{-3}.$$

4 gr, 60	0,01	1,1070. 10^{-3}	107. 10^{-3}
0 460	0,001	0,3620. »	330. »
0 046	0,0001	0,0884. »	564. »

Iodure de cadmium. — $\text{CdI}^2 = 366$.

$$C_{\text{AzH}^3} = 0,0272.10^{-3}$$

2 gr, 060	0,00563	0,751. 10^{-3}	128. 10^{-3}
I 830	0,00500	0,662. »	127. »
I 742	0,00476	0,656. »	132. »
I 416	0,00387	0,578. »	142. »

Azotate d'ammonium. — $\text{AzO}^3\text{AzH}^4 = 80$.

L'azotate d'ammonium, dans l'atmosphère de gaz ammoniac, absorbe ce gaz, augmente de volume et se liquéfie. Projeté dans le liquide il se dissout immédiatement. La solution est parfaitement limpide. Ce sel forme avec l'ammoniaque des combinaisons qui ont été étudiées par Raoult (1).

(1) Comptes rendus, t. LXXVI, p. 1261.

Cependant, ces combinaisons ne paraissent pas influencer sur la conductibilité moléculaire du sel. Cette conductibilité moléculaire est un peu plus faible que pour les sels précédents.

$$C_{\text{AzH}^3} = 0,225.10^{-3}.$$

POIDS DU SEL PAR LITRE	NOMBRE de MOLECULES PAR LITRE	CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE (observée)	CONDUCTIBILITÉ MOLECULAIRE
187,675	0,0209	2,806.10 ⁻³	133.10 ⁻³
1 469	0,0183	2,411. »	130. »
1 385	0,0173	2,171. »	124. »
0 80	0,01	1,634. »	161. »
0 08	0,001	0,300. »	278. »
0 008	0,0001	0,077. »	550. »

Azotate de potassium. — $\text{AzO}^3\text{K} = 101.$

Ce sel est facilement soluble dans le gaz ammoniac liquide. La solution est très limpide

$$C_{\text{AzH}^3} = 0,025.10^{-3}.$$

POIDS DU SEL PAR LITRE	NOMBRE de MOLECULES PAR LITRE	CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE (observée)	CONDUCTIBILITÉ MOLECULAIRE
187,01	0,01	1,4700.10 ⁻³	145.10 ⁻³
0 101	0,001	0,2970. »	272. »
0 0101	0,0001	0,0753. »	503. »

Azotate d'argent. — $\text{AzO}^3\text{Ag} = 170$.

Le sel se dissout rapidement. La liqueur reste parfaitement limpide.

$$C_{\text{AzH}^3} = 0,032.10^{-3}.$$

POIDS DU SEL PAR LITRE	NOMBRE de MOLECULES PAR LITRE	CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE (observée)	CONDUCTIBILITÉ MOLECULAIRE
18 ^r ,921	0,01130	1,807. 10 ⁻³	157. 10 ⁻³
I 819	0,01070	1,756. »	161. »
I 540	0,00905	1,528. »	165. »
I 146	0,00674	1,341. »	195. »
I 086	0,00638	1,181. »	180. »
I 059	0,00621	1,151. »	180. »
I 038	0,00610	1,114. »	177. »

Azotate de plomb. — $(\text{AzO}^3)^3\text{Pb} = 331$.

La dissolution s'effectue assez rapidement, mais le liquide reste un peu louche.

$$C_{\text{AzH}^3} = 0,0288.10^{-3}.$$

POIDS DU SEL PAR LITRE	NOMBRE de MOLECULES PAR LITRE	CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE (observée)	CONDUCTIBILITÉ MOLECULAIRE
28 ^r ,100	0,00634	0,832. 10 ⁻³	126. 10 ⁻³
I 794	0,00542	0,747. »	132. »
I 528	0,00461	0,679. »	140. »
I 269	0,00383	0,627. »	156. »

TABLEAU COMPARATIF DES EXPÉRIENCES DE M. CADY

SELS	NOMBRE DE MOLÉCULES par litre	DISSOLUTION D' AzH^3		DISSOLUTION DANS L'EAU conductibilité moléculaire
		CONDUCTIBILITÉ	MOLÉCULAIRE	
		Cady	Legrand	
AzH^4Cl .	0,0529		60. 10^{-3}	
	0,0452		68. »	
	0,0373		70. »	
	0,0250	96,5. 10^{-3}		
	0,0200	98,5. »		
	0,0181	99. »		
	0,0179	»	»	105. 10^{-3} à 18°
	0,0162	103. »		
	0,0064		132. »	
	0,0031		196. »	
	0,0017		244. »	
	0,00092		283. »	
	0,00056		359. »	
KI.	0,0135		173. 10^{-3}	
	0,0128		178. »	
	0,0125	169. »		
	0,0117		172. »	
	0,0107		179. »	
	0,0100	178. »		116. 10^{-3} à 18°
	0,0090	179. »		
NaI.	0,0151		153. 10^{-3}	
	0,0147		153. »	
	0,0110		163. »	
	0,0078			112,3. à 25°
	0,0066	166. 10^{-3}		
$(\text{AzO}^3)^2\text{Pb}$.	0,316			60,4. 10^{-3}
	0,00952	77. 10^{-3}		
	0,00760	88. »		
	0,00634		126. 10^{-3}	
	0,00542		132. »	
	0,00463		140. »	
	0,00384		156. »	
AzO^3Ag .	0,01130		157. »	
	0,01070		161. »	
	0,00906		165. »	
	0,00714	147. »		
	0,00674		195. »	
	0,00639		180. »	
	0,00623		179. »	
	0,00611		177. »	
	0,00602			103,3. 10^{-3} à 18°

Remarque. — Nous n'avons pas fait figurer dans ce tableau comparatif les nombres obtenus par MM. Goodwin et de Kay Thompson. Ces expérimentateurs, en effet, ont opéré dans des conditions tout à fait différentes des nôtres (voir p. 14). Les résultats ne sauraient donc pas être comparés directement.

Discussion des résultats.

Le fait qui se dégage des résultats numériques qui viennent d'être reproduits, c'est que la conductibilité des dissolutions ammoniacales étendues ne suivent pas d'une manière générale des lois analogues à celles qui régissent les dissolutions aqueuses.

La conductibilité moléculaire de ces dernières croît en général avec la dilution. Cet accroissement devient de plus en plus lent quand la dilution augmente et la conductibilité moléculaire atteint pratiquement sa valeur limite quand la concentration est descendue au-dessous d'une valeur qui n'est pas très petite, environ 0,001 de molécule par litre. Telle est, du moins, l'allure du phénomène dans le cas le plus simple, celui des dissolutions des sels neutres.

Nous ne constatons rien de pareil dans les dissolutions ammoniacales dont la conductibilité moléculaire paraît croître constamment à mesure que la dilution augmente. Cet accroissement est si prononcé qu'il n'est pas possible de l'attribuer à des erreurs de mesure, même en tenant compte des difficultés que présentent les déter-

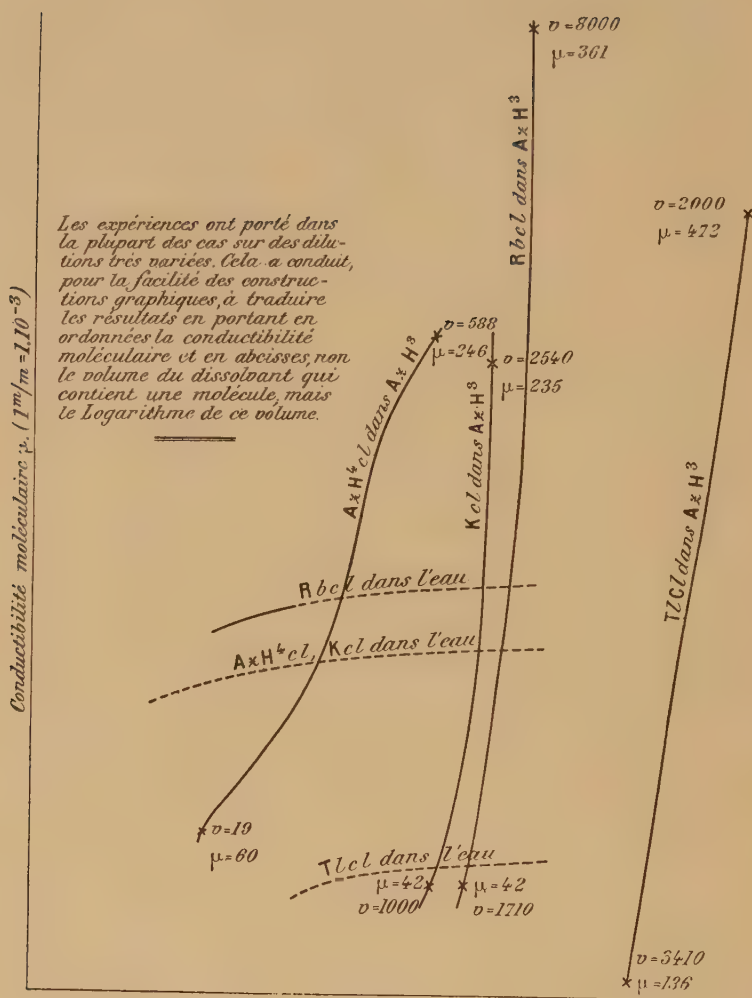


Fig. 4.

minations quand la dilution est grande : les courbes ont une marche régulière qui exclut l'hypothèse d'erreurs accidentelles aussi importantes.

M. Bouty a insisté sur le fait qu'il est impossible d'attacher de l'importance à l'allure que présentent les courbes de conductibilité au delà d'une certaine dilution, telle que la conductibilité du dissolvant devienne comparable à la conductibilité de la dissolution.

Un dissolvant, en effet, ne peut être jamais considéré comme *rigoureusement* pur et l'on ignore tout à fait la nature de ses impuretés. La conductibilité du dissolvant due à des molécules électrolytiques susceptibles de réagir *en général* sur les molécules électrolytiques du corps dissous, ne s'ajoute pas à la conductibilité du corps dissous telle qu'on l'observerait si le dissolvant était rigoureusement pur (Cf. p. 31).

Supposons, pour fixer les idées, que le dissolvant soit de l'eau, que celle-ci doive sa conductibilité à une petite quantité d'acide chlorhydrique dont la conductibilité moléculaire limite est sensiblement triple de celle d'un sel normal, enfin qu'on dissolve dans cette eau juste assez de potasse pour saturer l'acide chlorhydrique. La conductibilité résultante sera, environ, le tiers de la conductibilité primitive de l'eau. Si l'on retranchait de la conductibilité résultante la conductibilité propre de l'eau on trouverait ainsi pour la conductibilité de la potasse un nombre négatif.

Ainsi la correction consistant à retrancher la conductibilité du dissolvant de celle de la dissolution, pour trouver celle du corps dissous, ne peut jamais être consi-

dérée comme rigoureuse et n'est à peu près légitime que si la conductibilité du dissolvant n'atteint au plus que quelques centièmes de la conductibilité de la dissolution. Il est d'ailleurs impossible de savoir à priori si cette correction a pour effet d'augmenter ou de diminuer les valeurs de la conductibilité moléculaire que l'on veut mesurer et aussi quelle est la proportion de cette variation.

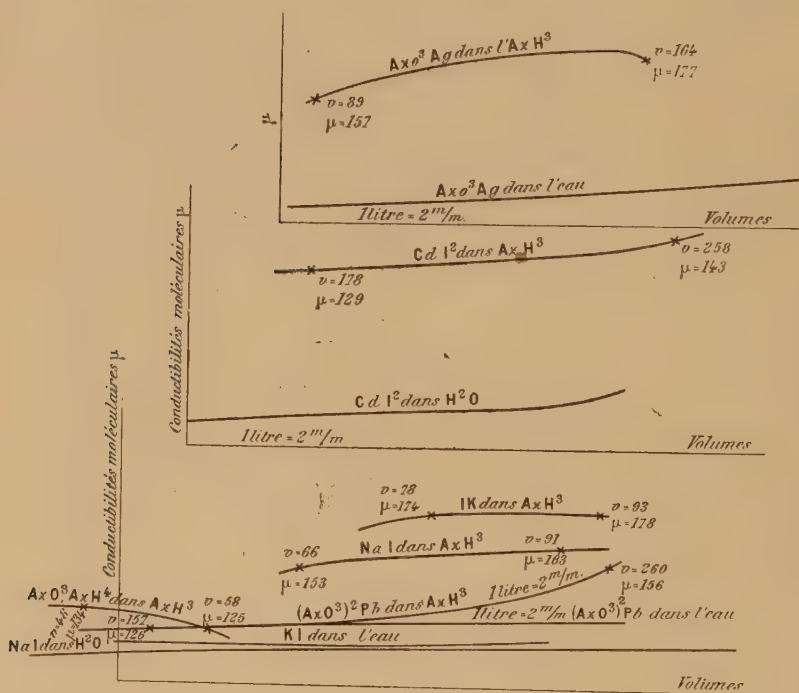


FIG. 5.

Dans le cas de l'ammoniaque les conductibilités moléculaires calculées de cette manière paraissent croître indéfiniment. Sans préjuger si cet accroissement tient à

l'insuffisance de la correction ou s'il est dans la nature des choses, s'il tient à une réaction des impuretés de l'ammoniaque ou de l'ammoniaque elle-même sur les sels étudiés, nous nous bornerons à l'enregistrer.

Puisque la conductibilité moléculaire paraît croître sans limites, il ne saurait être question de chercher expérimentalement si ces limites sont égales ou inégales pour les différents sels.

Il n'y a donc pas lieu de chercher à appliquer la loi des conductibilités moléculaires limites.

La théorie de la dissociation électrolytique ne peut évidemment s'appliquer davantage.

Toutefois, la loi expérimentale de M. Kohlrausch s'étant montrée applicable aux dissolutions aqueuses à 0,1 de molécule gramme par litre, qui ne sont évidemment pas entièrement dissociées (voir ci-dessus, p. 7-8), il y a lieu d'essayer son application.

Le tableau suivant résume les données résultant des tableaux antérieurs, et relatives à des concentrations moléculaires de un centième, un millième et un dix-millième de molécule. Pour cette dernière concentration la conductibilité de l'ammoniaque est déjà de l'ordre du tiers ou même de la moitié de la conductibilité résultante (voir p. 41) et par conséquent la correction ne peut déjà plus être considérée comme bien légitime. Dans le cas de l'eau la conductibilité du dissolvant ne représente dans les mêmes conditions de dilution que le centième au plus de la conductibilité résultante.

Dans le tableau qui suit, certains nombres ont été relevés sur les courbes ; pour les distinguer de ceux four-

nis directement par les lectures d'expériences, nous les avons mis entre parenthèses.

CONDUCTIBILITÉS MOLÉCULAIRES :			
SEL EMPLOYÉ	SOLUTION $\frac{1}{100}$ NORMALE	SOLUTION $\frac{1}{1000}$ NORMALE	SOLUTION $\frac{1}{10000}$ NORMALE
AzH ⁴ Cl	(108)	(280)	(396)
KCl	»	(43)	(700)
RbCl	»	(20)	(430)
TlCl	»	(22)	(324)
KI.	(178)	(240)	»
NaI	(162)	(163)	»
AgI	46	133	361
AzH ⁴ I	180	243	234
PbI ²	107	330	564
CdI ²	(175)	(230)	»
AzO ³ AzH ⁴ .	161	278	550
AzO ³ K	(141)	(272)	(503)
AzO ³ Ag	(164)	(250)	(410)
(AzO ³) ² Pb.	(120)	(400)	»

Pour plus de simplicité représentons par (K), (AzH⁴), (Cl), (I), (AzO³) les coefficients de Kohlrausch relatifs au potassium, à l'ammonium, au chlore, à l'iode, au radical (AzO³), etc.

D'après le tableau nous avons, par exemple, pour la concentration moléculaire d'un centième :

$$\begin{aligned} (\text{AzO}^3) + (\text{AzH}^4) &= 161 & (\text{AzO}^3) + (\text{Ag}) &= 164 \\ (\text{AzH}^4) + (\text{I}) &= 180 & (\text{Ag}) + (\text{I}) &= 46 \end{aligned}$$

on déduit de là par soustraction :

$$(\text{I}) - (\text{AzO}^3) = 19 \qquad (\text{I}) - (\text{AzO}^3) = -118$$

ces équations sont incompatibles. Par des calculs analogues on trouve de même :

SOLUTIONS 0,01 NORMALES

$$\begin{array}{ll}
 (\text{AzO}^3) + (\text{K}) & = 141 \\
 (\text{K}) + (\text{I}) & = 178 \\
 (\text{I}) - (\text{AzO}^3) & = 37 \\
 (\text{AzO}^3) + (\text{AzH}^4) & = 161 \\
 (\text{AzO}^3) + (\text{K}) & = 141 \\
 (\text{AzH}^4) - (\text{K}) & = 20 \\
 (\text{AzO}^3)^2 + (\text{Pb}) & = 120 \\
 (\text{Pb}) + (\text{I}^2) & = 107 \\
 2[(\text{I}) - (\text{AzO}^3)] & = 13 \\
 (\text{AzH}^4) + (\text{I}) & = 180 \\
 (\text{K}) + (\text{I}) & = 178 \\
 (\text{AzH}^4) - (\text{K}) & = 2
 \end{array}$$

SOLUTIONS 0,001 NORMALES

$$\begin{array}{llll}
 (\text{AzH}^4) + (\text{Cl}) = 280 & (\text{AzH}^4) + (\text{I}) = 243 & (\text{AzO}^3) + (\text{AzH}^4) = 278 & \\
 (\text{K}) + (\text{Cl}) = 43 & (\text{K}) + (\text{I}) = 240 & (\text{AzO}^3) + (\text{K}) = 272 & \\
 (\text{AzH}^4) - (\text{K}) = 237 & (\text{AzH}^4) - (\text{K}) = 3 & (\text{AzH}^4) - (\text{K}) = 6 & \\
 (\text{AzH}^4) + (\text{I}) = 243 & & & \\
 (\text{Ag}) + (\text{I}) = 133 & & & \\
 (\text{AzH}^4) - (\text{Ag}) = 90 & & &
 \end{array}$$

8

$$\begin{array}{ll}
 (\text{AzH}^4) + (\text{Cl}) = 280 & (\text{K}) + (\text{Cl}) = 43 \\
 (\text{AzH}^4) + (\text{I}) = 243 & (\text{K}) + (\text{I}) = 178 \\
 (\text{Cl}) - (\text{I}) = 37 & (\text{Cl}) - (\text{I}) = 135 \\
 (\text{AzH}^4) + (\text{AzO}^3) = 278 & (\text{AzO}^3) + (\text{K}) = 272 \\
 (\text{AzH}^4) + (\text{Cl}) = 280 & (\text{K}) + (\text{Cl}) = 43 \\
 (\text{Cl}) - (\text{AzO}^3) = 2 & (\text{Cl}) - (\text{AzO}^3) = 229 \\
 (\text{AzO}^3) + (\text{AzH}^4) = 278 & (\text{AzO}^3) + (\text{K}) = 272 \\
 (\text{AzH}^4) + (\text{I}) = 243 & (\text{I}) + (\text{K}) = 240 \\
 (\text{AzO}^3) - (\text{I}) = 35 & (\text{AzO}^3) - (\text{I}) = 32
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 (\text{AzO}^3) + (\text{Ag}) = 164 & (\text{AzO}^3)^2 + (\text{Pb}) = 400 \\
 (\text{I}) + (\text{Ag}) = 133 & (\text{Pb}) + (\text{I}^2) = 330 \\
 (\text{AzO}^3) - (\text{I}) = 31 & 2[(\text{AzO}^3) - (\text{I})] = 70
 \end{array}$$

SOLUTIONS 1/10 000 NORMALES

$$\begin{array}{l}
 (\text{AzH}^4) + (\text{Cl}) = 396 \\
 (\text{AzH}^4) + (\text{I}) = 234 \\
 (\text{Cl}) - (\text{I}) = 162
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 (\text{AzH}^4) + (\text{AzO}^3) = 550 & (\text{AzO}^3) + (\text{Ag}) = 410 \\
 (\text{AzH}^4) + (\text{I}) = 234 & (\text{Ag}) + (\text{I}) = 361 \\
 (\text{AzO}^3) - (\text{I}) = 216 & (\text{AzO}^3) - (\text{I}) = 49
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 (\text{AzH}^4) + (\text{I}) = 234 & (\text{AzH}^4) + (\text{AzO}^3) = 550 \\
 (\text{Ag}) + (\text{I}) = 361 & (\text{AzO}^3) + (\text{Ag}) = 410 \\
 (\text{Ag}) - (\text{AzH}^4) = 127 & (\text{Ag}) - (\text{AzH}^4) = 140
 \end{array}$$

On voit qu'en général la loi de Kohlrausch ne s'applique pas aux solutions ammoniacales. Les écarts sont énormes, surtout pour les concentrations de 0,01 molécule par litre.

Il est à remarquer, cependant, que pour la concentration de 0,001, on trouve pour $(\text{AzO}^3) - (\text{I})$ les valeurs presque égales : 35, 32, 31, 35, mais pour 0,0001 de molécule par litre les valeurs de $(\text{AzO}^3) - (\text{I})$ deviennent de nouveau inégales.

Les valeurs de $(\text{AzH}^4) - \text{K}$ sont absolument discordantes pour toutes les dilutions. En comparant les conductibilités moléculaires correspondant aux trois concentrations qui figurent dans le tableau, on remarque, comme il a été dit déjà, que ces conductibilités moléculaires ne sont pas égales pour les divers sels à la même

concentration. Cependant les différences diminuent quand la dilution augmente. En effet, dans la première colonne (concentration 0,01), la différence entre la plus petite et la plus grande des conductibilités moléculaires observées est $180 - 46 = 134$ et la variation relative :

$$\frac{134}{46} = 290 \text{ p. } 100$$

dans la seconde colonne (concentration 0,001) cette variation relative est :

$$\frac{330 - 134}{134} = 148 \text{ p. } 100$$

dans la troisième (concentration 0,0001) :

$$\frac{364 - 234}{234} = 141 \text{ p. } 100$$

Par la dilution croissante, les conductibilités moléculaires des divers sels se rapprochent donc les unes des autres tout en restant encore très différentes. Du reste, un certain nombre de sels aux dilutions de 0,001 et 0,0001 ont des conductibilités moléculaires assez voisines, dont la différence relative se réduit à quelque 25 pour 100.

Conductibilité des mélanges d'ammoniaque et d'eau.

La conductibilité des solutions d'ammoniaque dans l'eau a été étudiée par Kohlrausch (1).

(1) KOHLRAUSCH. Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig, 1898, p. 158.

Cette conductibilité passe par un maximum très accusé correspondant à une concentration d'environ 4 pour 100 (en poids) d'ammoniaque. D'autre part, nous avons vérifié que la glace se dissout facilement en proportions indéfinies dans l'ammoniaque liquéfiée.

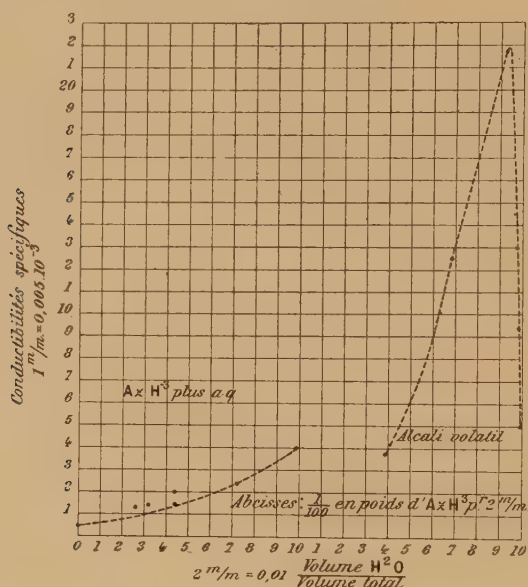


FIG. 6.

J'ai mesuré la conductibilité de ces solutions à une température voisine de -30° . Les résultats sont représentés sur la courbe de la figure 6. Des abscisses de cette courbe sont proportionnelles au rapport du volume d'eau au volume total de la dissolution et les ordonnées aux conductibilités spécifiques.

La conductibilité croît d'abord lentement avec la proportion d'eau, puis plus rapidement. Au contraire si

L'on part de l'eau et que l'on ajoute des proportions croissantes d'ammoniaque, la conductibilité, comme le montre la partie de la courbe à droite du diagramme, croît très rapidement jusqu'au maximum et décroît ensuite un peu moins rapidement (1)

Avant de terminer ce chapitre, nous allons énumérer, à titre de document, les expériences faites sur des sels presque insolubles dans l'ammoniaque liquéfiée. Certains de ces sels modifient bien la conductibilité de l'ammoniaque pure, mais ils se dissolvent en si petite quantité qu'il est illusoire de chercher à doser la solution.

Chlorure de sodium. — $\text{NaCl} = 58,5$.

Ce sel est très peu soluble, une solution saturée a donné une conductibilité spécifique égale à : $1,193 \cdot 10^{-3}$.

Chlorure d'argent. — $\text{AgCl} = 143,5$.

Une solution saturée a donné dans un cas :

$$C = 0,888 \cdot 10^{-3}.$$

et dans un autre cas où on avait laissé la solution plus longtemps :

$$C = 0,992 \cdot 10^{-3}.$$

D'après cela il est à supposer que la dissolution se poursuivait lentement.

(1) Il faut remarquer que les deux portions de courbe ne correspondent pas aux mêmes variables, sans quoi il est vraisemblable qu'elles se raccorderaient : dans la portion à droite, les abscisses sont proportionnelles aux poids d'ammoniaque contenus dans 100 grammes d'eau.

Dans la dernière expérience, les lectures successives variaient assez peu pour que l'on pût admettre que l'on était à la limite.

Chlorure de strontium. — $\text{SrCl}^2 = 158$.

Chlorure de calcium. — $\text{CaCl}^2 = 111$.

Ces 2 sels sont excessivement peu solubles. La conductibilité spécifique de leur dissolution est en effet très peu supérieure à celle de l'ammoniaque pure. Les deux sels ont donné exactement le même nombre :

$$C = 0,0523.10^{-3}.$$

Chlorure de plomb. — $\text{PbCl}^2 = 277$.

Très peu soluble. La conductibilité de la solution saturée est :

$$C = 0,154.10^{-3}.$$

Chlorures de cuivre. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu}^2\text{Cl}^2 = 197. \\ \text{CuCl}^2 = 134. \end{array} \right.$

Malgré toutes les précautions prises, le chlorure cuivreux s'est transformé trop rapidement en chlorure cuivrique pour que l'on puisse considérer la solution du premier autrement que comme un mélange des 2 chlorures. La conductibilité de la solution naturellement saturée est :

$$C = 0,940.10^{-3}.$$

Chlorure mercurique. — $\text{HgCl}^2 = 271$.

Ce corps est relativement plus soluble que les pré-

cédents. Toutefois nous donnons le résultat sous toutes réserves, car la quantité dissoute était encore si faible qu'elle n'a pu être déterminée avec une exactitude suffisante.

Une solution saturée a donné comme conductibilité spécifique

$$C = 0,300.10^{-3}$$

et une conductibilité moléculaire de

$$C = 58.10^{-3}.$$

Il est intéressant de remarquer que le chlorure mercurique en dissolution dans l'eau est extrêmement peu conducteur. La conductibilité moléculaire est alors environ 200 fois plus faible que celle des autres sels, tandis qu'en solution ammoniacale, elle leur est comparable.

Perchlorure de fer. — $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 = 325.$

La solution saturée a une conductibilité spécifique

$$C = 0,482.10^{-3}.$$

Sulfate d'ammonium. — $\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2 = 132.$

Insoluble pratiquement: la conductibilité de l'ammoniaque pure varie à peine par l'addition de ce sel.

EXPÉRIENCES SUR LE SODIUM

Le sodium métallique se dissout dans l'ammoniaque liquide en donnant une liqueur fortement colorée en

bleu foncé. Contrairement à ce qu'avait annoncé Bleekrode mais d'accord avec Cady, cette coloration apparaît immédiatement et elle est indépendante du passage du courant.

Étude de la conductibilité.

Une difficulté se présentait dans la détermination de la teneur en sodium de la solution. Étant données les faibles masses de sodium employées, il eût été absolument illusoire de les peser en nature.

Le sodium, fondu dans un courant d'hydrogène, était coulé dans des tubes de verre étirés, très étroits et très minces. Au moment de l'expérience, on coupe un morceau du tube et on le projette immédiatement dans l'ammoniaque. On obtient toujours ainsi des surfaces de sodium fraîches qui n'ont pas le temps de s'oxyder d'une façon appréciable.

Les mesures terminées, on laisse l'ammoniaque s'évaporer et on lave soigneusement le récipient en recueillant les eaux de lavage. Ces eaux renferment tout le sodium employé à l'état soit de soude, soit de carbonate.

Par une analyse alcalimétrique, il est aisé de déterminer la quantité de sodium.

Résultats.

$$C_{\text{AzH}_3} = 0,0260 \times 10^{-3}.$$

POIDS DU MÉTAL PAR LITRE	NOMBRE de MOLECULES PAR LITRE	CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE (observée)	CONDUCTIBILITÉ MOLECULAIRE
0gr,320	0,0135	8,590. 10 ⁻³	634. 10 ⁻³
0 326	0,0142	8,503. »	597. »
0 356	0,0155	9,056. »	583. »
0 365	0,0159	9,283. »	582. »

M. Cady a trouvé pour des concentrations beaucoup plus élevées les nombres suivants.

5gr,37	0,233	»	393. 10 ⁻³
5 79	0,252	»	413. »
6 05	0,263	»	448. »

La conductibilité moléculaire du sodium calculée comme la conductibilité d'un sel serait donc énorme (3 fois et demie celle des autres corps). Cette circonstance a fait supposer que la dissolution du sodium dans l'ammoniaque n'était pas un électrolyte, mais simplement une dissolution de métal jouissant de la conductibilité métallique. C'est l'opinion de M. Cady qui la trouve confirmée par ce fait que les électrodes de platine ne se polarisent pas au sein de cette dissolution.

Cet exemple de dissolution jouissant de la conductibilité métallique serait jusqu'à présent unique. Aussi ai-je jugé à propos d'étudier de plus près cette dissolution ammoniacale de sodium.

Expérience. — J'ai soumis la solution à une électrolyse prolongée. Dans ce but, j'ai remplacé le système d'électrodes qui me servait dans les mesures par deux lames de platine.

Ces deux électrodes étaient reliées à une batterie de 10 accumulateurs (22 volts environ). Le courant avait au début une intensité de 110 milliampères. Au bout d'un quart d'heure, elle est tombée à 50, en même temps que la teinte de la liqueur s'affaiblissait. Lorsqu'elle est complètement décolorée, le courant cesse de passer. Cette décoloration est provoquée par une introduction fortuite d'humidité dans l'appareil, comme j'ai été à même de le vérifier ultérieurement. L'observation est cependant intéressante à ce point de vue qu'elle démontre que la conductibilité de la soude dans l'ammoniaque liquide est très petite vis-à-vis de celle du sodium en quantité équivalente.

Il se produit à l'électrode positive un assez vif dégagement de gaz. Ce gaz n'est, du reste, que de l'ammoniaque. Je l'ai recueilli dans une autre expérience, après l'avoir fait barboter dans de l'eau acidulée pour retenir l'ammoniaque.

Visiblement, le résidu n'était qu'une fraction infime du gaz dégagé sur l'électrode. A l'analyse, sa composition s'est révélée identique à celle de l'air. Cet air pouvait provenir simplement de l'eau acidulée en contact avec l'atmosphère.

L'affaiblissement du courant ne saurait être dû à la polarisation dont, dans tous les cas, la valeur ne serait pas suffisante pour produire cet effet. Il provient sans doute de la présence à l'intérieur du récipient d'une petite quantité d'humidité qui provoquait la disparition graduelle du sodium. Le phénomène, en effet, ne s'est pas reproduit dans d'autres expériences. Avec des électrodes

de formes différentes, j'ai obtenu, sous une force électromotrice de 54 volts un courant de 25 milliampères dont l'intensité s'est maintenue longtemps sans que la coloration du liquide ait diminué.

La dissolution du sodium dans l'ammoniaque est-elle un électrolyte ?

Pour trouver la réponse à cette question, j'ai cherché : 1° s'il y avait des dépôts sur les électrodes ; 2° si les électrodes se polarisaient ; 3° si le passage du courant provoquait un transport d'ions ; 4° comment variait la conductibilité avec la température.

1° *Dépôt sur les électrodes.* — Il se forme sur l'électrode positive un dépôt brun très adhérent, en trop petite quantité pour que l'on puisse l'analyser. J'ai pu constater seulement qu'il était insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique concentré.

L'électrode négative n'est le siège d'aucun dégagement de gaz : la surface du métal reste inaltérée et brillante.

2° *Polarisation.* — La polarisation des électrodes de platine est toujours insensible. Elle n'a jamais dépassé l'ordre de grandeur des erreurs accidentelles (0,004 volt).

Ces résultats confirment donc les observations de M. Cady.

3° *Transport des ions.* — Pour me permettre d'étudier les différences de concentrations que pourrait provoquer le passage du courant, j'ai dû modifier la forme des élec-

trodes. La forme qu'ont reçue ces électrodes est représentée par la figure 7.

Les deux électrodes sont identiques. Le fil de platine qui amène le courant passe à travers un tube capillaire auquel sont soudés deux tubes plus larges, verticaux. L'un de ces tubes *a* sert à maintenir l'électrode dans le bouchon, le fil de platine est scellé en *b* dans le tube capillaire et débouche au fond du second tube large *c*.

Marche de l'expérience. — Le tube de Dewar étant rempli de gaz ammoniac sec, on y introduit le sodium et on y fait arriver l'ammoniaque liquide distillée, jusqu'à remplir le tube à quelques centimètres au-dessus de l'orifice des tubes *c*.

On relie les électrodes aux pôles d'une batterie donnant 70 volts.

Le courant est d'environ, au début, de 0,080 ampères (ou 0,050, suivant la concentration de la liqueur).

Cette intensité tombe peu à peu: l'ammoniaque s'évapore, ce qui a deux effets contraires: d'une part; la concentration de la liqueur peut augmenter, d'autre part, la section de passage du courant diminue. Du reste, cette diminution est assez peu sensible, car à la fin

de l'expérience, c'est-à-dire quand le niveau de l'ammoniaque n'est plus qu'à 1 millimètre ou 2 au-dessus du bord des tubes électrodes, l'intensité est seulement descendue à 0,070 (ou 0,045) ampères.



FIG. 7.

Après avoir interrompu le courant, on soulève légèrement les tubes de façon à séparer leur contenu du reste de la liqueur pour éviter toute diffusion. On laisse ensuite s'évaporer l'ammoniaque.

Après avoir retiré les électrodes du tube de Dewar, on les nettoie soigneusement à l'extérieur. On les retourne ensuite et on les lave à l'eau chaude à l'intérieur. On recueille les eaux de lavage, on les porte quelques instants à l'ébullition pour éliminer l'ammoniaque, on amène leur volume à 150 centimètres cubes (1) et on fait l'analyse alcalimétrique.

Dans deux expériences, la teneur en soude n'a pas présenté de différence.

Un centimètre cube de la liqueur acide employée dans l'analyse alcalimétrique correspondait à 0^{gr},00016 de NaOH.

Voici les volumes de liqueur acide neutralisant 20 centimètres cubes de liqueur sodique :

Première expérience :

Pôle +	{	11,6 centimètres cubes.	
		11,8	—
		11,9	—
Pôle —	{	11,8	—
		11,8	—

(1) Il a été vérifié que la capacité des tubes électrodes était sensiblement égale.

Deuxième expérience :

Pôle +	{	14,2	—
		14,4	—
		14,2	—
Pôle —	{	14,4	—
		14,5	—

Si donc il y a réellement électrolyse de la liqueur sodammonique, il faudrait conclure de là que les 2 ions ont la même vitesse de migration. Ceci ne serait pas invraisemblable.

B. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA CONDUCTIBILITÉ
DES DISSOLUTIONS DES SELS ET DU SODIUM DANS L'AMMONIAQUE LIQUÉFIEE.

Les électrolytes aqueux ont une conductibilité qui croît quand la température s'élève. Cette propriété paraît générale et peut même servir à caractériser la conductibilité électrolytique.

En effet, la conductibilité des métaux et des corps métalliques (exception faite pour le charbon!) décroît au contraire quand la température s'élève. En particulier, dans le cas qui nous occupe, nous pouvons faire usage de ce criterium pour décider si la solution de sodium dissous dans l'ammoniaque se comporte comme un électrolyte.

Tout d'abord, il fallait vérifier si les dissolutions salines dans l'ammoniaque suivent la même loi que les dissolutions aqueuses.

Cette étude a été faite par MM. Goodwin et de Kay

Thompson (*loc. cit.*), mais dans des conditions anormales. Leurs dissolutions, en effet, sont surchauffées, car ils opèrent en vase clos sous pression.

Il m'a paru plus correct de faire descendre la température au-dessous du point d'ébullition normal sous la pression atmosphérique en maintenant constamment cette pression.

Dans l'appareil décrit plus haut (voir p. 23) j'ai remplacé le tube de Dewar par une éprouvette ordinaire divisée en centimètres cubes.

Cette éprouvette est plongée dans un bain d'acétone dans lequel on dissout de l'acide carbonique solide. Ce procédé permet d'obtenir un bain restant liquide jusqu'à des températures de -80° . Il est très commode de régler la température par additions successives de petites quantités d'acide carbonique (1).

La température est indiquée par un thermomètre à toluène plongeant dans l'ammoniaque même.

J'ai borné mes expériences à l'étude de cinq sels types facilement solubles dans l'ammoniaque.



Résultats. — L'allure générale de la variation est représentée par les courbes de la figure 8. Ces courbes s'écartent peu de lignes droites.

(1) L'emploi de ce bain m'a été conseillé par M. Rigaut, préparateur au laboratoire de chimie générale. Je saisis cette occasion de le remercier de son extrême obligeance que j'ai mise plusieurs fois à contribution au cours de mes recherches.

Dans les limites de températures où ont été effectuées les expériences (— 33, — 71°), la variation de la conductibilité est sensiblement proportionnelle à celle de la température. On peut donc les représenter par une formule linéaire. Nous rapportons les conductibilités initiales à la température de — 60°.

Les formules suivantes représentent l'allure du phénomène.

$$\begin{aligned} \text{Pour AzH}^4\text{Cl} \text{ on a : } C_t &= 0,660.10^{-3} [1 + 0,013 (t + 60)] \\ \text{— KCl} \quad \quad \quad &: C_t = 0,133.10^{-3} [1 + 0,0073 (t + 60)] \\ \text{— AzO}^3\text{AzH}^4 \text{ — } &: C_t = 0,843.10^{-3} [1 + 0,014 (t + 60)] \\ \text{— AzO}^3\text{Ag} \quad \quad &: C_t = 0,519.10^{-3} [1 + 0,011 (t + 60)] \\ \text{— KI} \quad \quad \quad &: C_t = 0,606.10^{-3} [1 + 0,016 (t + 60)] \end{aligned}$$

Dans les tableaux suivants on verra l'application et la justification de ces formules.

D'après MM. Goodwin et de Kay Thompson (1), le coefficient de variation de conductibilité avec la température est pour l'ammoniaque liquéfiée et distillée aux environs de — 30°, 0,007; ce coefficient de variation est donc du même ordre de grandeur que celui des dissolutions ammoniacales, quoique plus petit. La conductibilité propre de l'ammoniaque n'étant qu'une fraction assez faible de la conductibilité totale, sa variation ne suffit pas à expliquer la variation de cette dernière. D'autre part, les coefficients calculés en retranchant de la con-

(1) GOODWIN et de KAY THOMPSON. *The Physical Review*, XL, janvier 1899, n° 1, VIII.

ductibilité spécifique de la dissolution celle du dissolvant ne présentent que très peu de différence avec ceux qui figurent dans les équations ci-dessus.

Les résultats des expériences sont résumés dans les tableaux suivants :

TEMPÉRATURE	CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE :		DIFFÉRENCE
	OBSERVÉE	CALCULÉE	
1° Chlorure d'ammonium. — (0 ^{gr} ,297 ou 0,0055 mol. p. litre.)			
— 33°.	0,888.10 ⁻³	0,891.10 ⁻³	+ 0,003
— 36°.	0,856. »	0,864. »	+ 0,008
— 51°,5.	0,739. »	0,732. »	— 0,007
— 54°.	0,713. »	0,711. »	— 0,002
(— 60°) Extrapol.	(0,660. »)	»	»
2° Chlorure de potassium. — (0 ^{gr} ,470 ou 0,00630 mol. p. litre.)			
— 32°.	0,166.10 ⁻³	0,165.10 ⁻³	— 0,001
(— 33°) Interpol.	(0,164. »)	0,164. »	— 0,000
— 47°.	0,150. »	0,150. »	+ 0,000
— 58°.	0,139. »	0,139. »	— 0,000
(— 60°) Interpol.	(0,137. »)	»	»
— 63°.	0,133. »	0,134. »	+ 0,001
3° Azotate d'ammonium. — (0 ^{gr} ,454 ou 0,0056 mol. p. litre.)			
— 32°.	1,180.10 ⁻³	1,173.10 ⁻³	— 0,007
(— 33°) Interpol.	(1,140. »)	1,160. »	+ 0,020
— 40°.	1,070. »	1,080. »	+ 0,010
— 49°.	0,970. »	0,972. »	+ 0,002
— 52°.	0,955. »	0,937. »	— 0,018
(— 60°) Interpol.	(0,843. »)	»	»

TEMPÉRATURE	CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE :		DIFFÉRENCE
	OBSERVÉE	CALCULÉE	
— — — —			
4° Azotate d'argent. — (0 ^{gr} ,537 ou 0,00316 mol. p. litre.)			
— 33°.	0,690.10 ⁻³	0,673.10 ⁻³	— 0,017
— 45°.	0,599. »	0,605. »	+ 0,006
(— 60°) Interpol.	(0,519. »)	»	»
— 71°.	0,412. »	0,455. »	+ 0,043

5° Iodure de potassium. — ($0^{\text{gr}},595$ ou $0,0035$ mol. p. litre.)			
— 33°.	$0,884.10^{-3}$	$0,868.10^{-3}$	— 0,016
— 35°.	0,852. »	0,848. »	— 0,004
— 45°.	0,739. »	0,751. »	+ 0,012
— 50°.	0,690. »	0,697. »	+ 0,007
(— 60°) Interpol.	(0,606). »	»	»
— 63°.	0,584. »	0,577. »	— 0,007
— 70°.	0,531. »	0,509. »	— 0,022

Conclusions. — Les courbes qui représentent la conductibilité des solutions ammoniacales en fonction de la température sont très sensiblement des droites; le coefficient de variation est donc indépendant de la température. C'est aussi ce que l'on a observé pour les dissolutions aqueuses. Dans l'ammoniaque, nous trouvons pour : KI, 0,016; — AzO^3AzH^4 , 0,014; — AzH^4Cl , 0,013; — AzO^3Ag , 0,011; — KCl, 0,0073. Les nombres diffèrent notablement entre eux, tandis que dans l'eau tous les sels neutres ont des coefficients de température très voisins. ●

Pour les dissolutions des sels neutres, on sait que ce coefficient est 0,033 de la conductibilité à 0°. Pour que le coefficient relatif à l'eau prit la valeur moyenne 0,0122 qui convient aux dissolutions ammoniacales en fonction

de leur conductibilité à -60° , il faudrait rapporter ce coefficient à la conductibilité de l'eau à environ 51° . Il est à remarquer que la « *température correspondante* » à -60° de l'ammoniaque serait environ $+60^{\circ}$ pour l'eau.

Expériences sur le sodium. — Le sodium est introduit dans un tube de verre muni de deux électrodes de platine. Le gaz ammoniac est conduit après son passage sur de la chaux sodée et sur du sodium fondu dans ce tube entouré d'un mélange réfrigérant d'acétone et de neige carbonique.

Quand on a recueilli une quantité de liquide suffisante, le tube est scellé à la lampe. Il est indispensable que l'appareil ait été desséché avec le plus grand soin. Plusieurs échecs de l'expérience ont été uniquement dus à des traces d'humidité : le sodium se transforme peu à peu en soude, ce qui provoque un accroissement très rapide de la résistance masquant complètement la variation occasionnée par la marche de la température.

Le tube étant fermé, on relie les électrodes à un réseau de Wheatstone. L'emploi du galvanomètre n'a pas d'inconvénient dans le cas actuel, étant donnée la très faible valeur de la polarisation. Cependant celle-ci ne paraît pas être rigoureusement nulle : en effet, au moment où l'on ferme le circuit du galvanomètre, il se produit une élongation brusque ; l'équipage revient ensuite à une position fixe en relation avec l'état d'équilibre du pont (1).

(1) Du reste, par des mesures directes, je me suis assuré que la polarisation ne dépassait pas $4/1000$ de volt, même à des températures notablement inférieures à celle du point d'ébullition.

La solution de sodium que nous avons employée avait une concentration voisine de $0^{\text{gr}},365$ ou $0,0158$ molécule par litre. La résistance est équilibrée :

à -45°	par	500 ohms.
-43°	—	470 —
-39°	—	420 —
-35°	—	380 —
-26°	—	290 —

Elle décroît donc quand la température s'élève. La courbe (fig. 8) construite en prenant pour abscisse les températures et pour ordonnées les résistances se confond sensiblement avec une droite, sauf vers son extrémité supérieure.

En considérant la partie rectiligne, nous pourrions représenter cette droite par la formule :

$$R_t = R_t[1 + \alpha(t - t')]$$

ou, en calculant le coefficient relatif à la température de -60°

$$R_t = 655[1 - 0,0167(t + 60)].$$

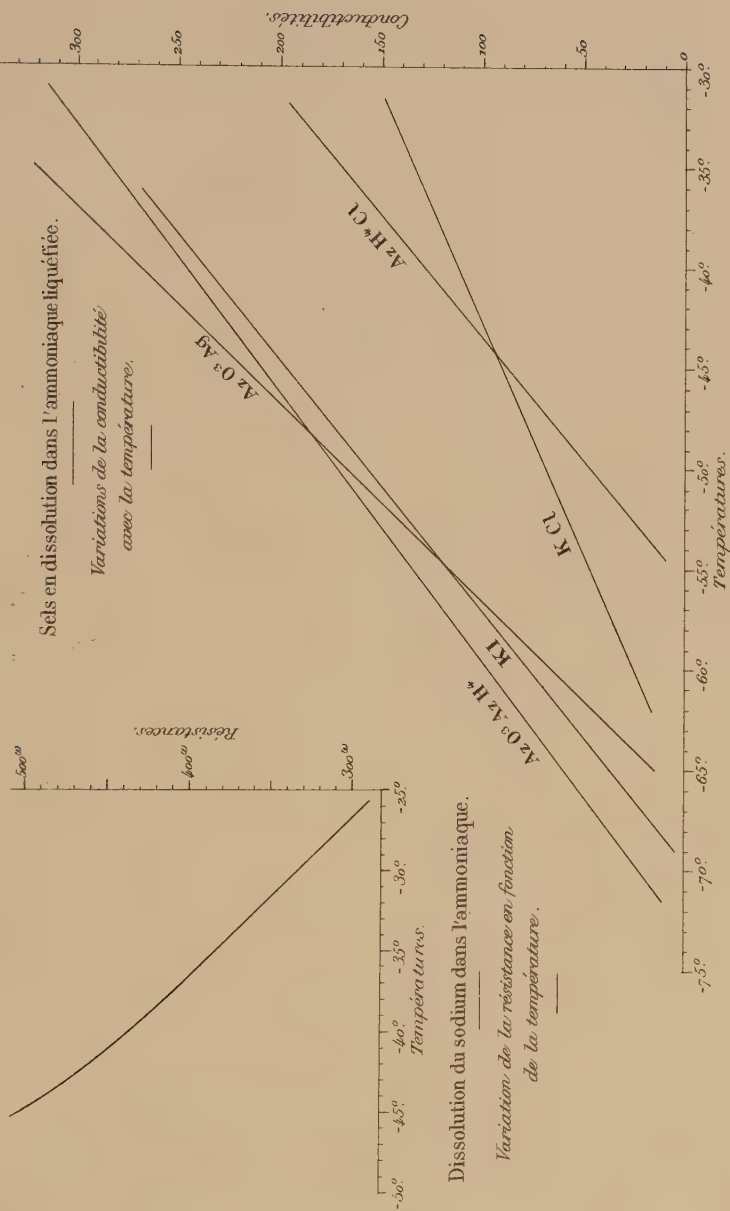
formule qui représente la variation de la résistance en fonction de la température.

Dans le tableau suivant, on compare les résistances observées et celles qui sont calculées par cette formule.

TEMPÉRATURES	RÉSISTANCES		DIFFÉRENCE
	OBSERVÉES	CALCULÉES	
-45° . . .	500	491	- 9
-43° . . .	470	469	- 1
-39° . . .	420	425	+ 5
-35° . . .	380	381	+ 1
-26° . . .	290	283	- 7

Emm. Legrand .

Fig. 8.



La conductibilité de la dissolution ammoniacale de sodium augmente donc quand la température s'élève : le sens de cette variation caractérise les électrolytes. D'autre part, le coefficient de variation est du même ordre de grandeur que celui des autres dissolutions.

A défaut d'autres *circonstances*, ce résultat nous permet d'affirmer que la dissolution en question est un électrolyte.

Il est difficile de déterminer d'une manière exacte la nature de cet électrolyte. D'après M. Joannis, il serait une dissolution dans l'ammoniaque d'un composé d'ammoniaque et de sodium, le sodammonium.

Cependant, la liqueur étudiée par M. Joannis est rouge, le sodammonium solide est également d'un rouge très intense, tandis que dans toutes mes expériences j'ai obtenu constamment un liquide d'un magnifique bleu foncé, couleur qu'il conservait en tube scellé même à la température ordinaire.

Il est à remarquer toutefois que la concentration en sodium des dissolutions que j'ai étudiées était extrêmement faible vis-à-vis des concentrations employées par M. Joannis.

En effet, la solution saturée de sodium répond, d'après M. Joannis, à la composition :



soit : 23 grammes de sodium dans 90^{gr},1 d'ammoniaque, tandis que mes solutions les plus concentrées avaient une composition voisine de la suivante : 0^{gr},365 de sodium dans 660 grammes d'ammoniaque liquéfiée.

C. VISCOSITÉ ET CONDUCTIBILITÉ DES DISSOLUTIONS
AMMONIACALES.

Grossmann (1) avait émis l'idée que la conductibilité d'une dissolution saline est inversement proportionnelle à la viscosité du dissolvant.

Les travaux de MM. Bouty (2), Foussereau (3) ont vérifié cette loi tant pour les sels dissous que pour les sels fondus. En particulier, M. Bouty a énoncé cette loi sous la forme suivante :

« Le produit de la conductibilité d'une dissolution saline par son frottement intérieur est indépendant de la température. »

Il est évident, d'après ce qui précède, que cette loi ne peut s'étendre aux dissolutions ammoniacales. Le coefficient de variation de la conductibilité avec la température étant différent d'un sel à l'autre, ne peut être égal pour tous au coefficient de variation de la viscosité.

Cependant j'ai déterminé la viscosité de l'ammoniaque liquéfiée et son coefficient de variation avec la température pour voir jusqu'à quel point les dissolutions ammoniacales s'écartent des lois précédentes.

Expérience. — L'appareil dont je me suis servi

(1) GROSSMANN. *Wied. Ann.*, XVIII, p. 119.

(2) BOUTY. *Ann. de Ch. et Ph.* [6], III, p. 494.

(3) FOUSSEREAU. *Ann. de Ch. et Ph.* [6], V, p. 348 et 359.

dérive directement de celui que Poiseuille a utilisé dans ses expériences bien connues (1).

Une petite pipette d'environ 20 centimètres cubes est terminée à sa partie inférieure par un tube de 4 millimètres de diamètre soudé à une tige capillaire de $\frac{3}{10}$ de millimètre de diamètre intérieur et longue de 25 millimètres (fig. 9). Deux traits de repères A et B sont tracés sur les tubes étroits et déterminent une capacité invariable.

L'appareil est plongé dans un éprouvette, soit à doubles parois évacuées, soit ordinaire, qui est remplie d'ammoniaque pure distillée. Un bouchon est solidement ficelé et ferme l'appareil qu'un tube de verre met en communication avec l'extérieur.



FIG. 9.

En exerçant à la surface du liquide une pression, on oblige l'ammoniaque à remplir l'éprouvette à tube capillaire. En dirigeant au contraire l'air comprimé dans l'éprouvette, on en chasse le liquide. Le temps écoulé entre le passage du niveau devant les repères est noté avec un chronomètre.

Un système de robinets en verre permet de remplir et de vider l'appareil à volonté.

L'air comprimé est fourni par un réservoir d'environ 10 litres, volume largement suffisant pour que la variation de pression pendant l'expérience soit tout à fait insensible.

(1) POISEUILLE. Recherches expérimentales sur les mouvements des liquides dans les tubes de très petit diamètre. Mémoires des Savants étrangers, XI, p. 433, 1846.

Une pompe permet, d'ailleurs, de ramener cette pression à une valeur constante mesurée par un manomètre.

Une première expérience effectuée sur l'eau à 18° nous a donné pour le temps nécessaire à vider la pipette 60 secondes.

Toutes autres conditions égales, j'ai trouvé pour l'ammoniaque

$$\text{à } -36^{\circ}34'3''$$

$$\text{à } -60^{\circ}38'5''$$

Ces nombres représentent la moyenne de 12 expériences.

Or, on sait que les espaces de temps sont proportionnels à la viscosité η du liquide. Par conséquent on a :

$$\eta_{\text{AzH}_3 - 36^{\circ}} = \eta_{\text{H}_2\text{O } 18^{\circ}} \frac{34,3}{60}$$

et :

$$\eta_{\text{AzH}_3 - 60^{\circ}} = \eta_{\text{H}_2\text{O } 18^{\circ}} \frac{38,5}{60}$$

D'après les expériences de Poiseuille, on a pour l'eau :

$$\begin{aligned} \eta_t &= \frac{\eta_0}{1 + \beta t} \\ &= \frac{1,816 \cdot 10^{-5}}{1 + 0,033t} \end{aligned}$$

d'où :

$$\eta_{18^{\circ}} = 1,1 \cdot 10^{-5}$$

par suite :

$$\eta_{\text{AzH}_3 - 36^{\circ}} = 0,629 \cdot 10^{-5}$$

et :

$$\eta_{\text{AzH}_3 - 60} = 0,700.10^{-5}.$$

D'après cela le coefficient moyen de variation de la viscosité de l'ammoniaque entre -36° et -60° est déterminé par la relation :

$$\eta_{-36} = \frac{\eta_{-60}}{1 + \beta[-36 - (-60)]}$$

d'où :

$$\beta = 0,0047.$$

Or le coefficient de température de l'ammoniaque rapporté à -30° est égal à 0,0070, c'est-à-dire notablement différent de β . La loi de Grossmann ne s'applique donc pas à l'ammoniaque.

Cherchons à quelle température la viscosité de l'eau serait égale à celle de l'ammoniaque à -60° .

Il nous suffira, pour cela, de résoudre l'équation :

$$0,700.10^{-5} = \frac{1,816.10^{-5}}{1 + 0,033t}$$

par rapport à t .

Nous trouverons ainsi :

$$t = 48^\circ.$$

Nous avons vu précédemment qu'à $+51^\circ$, le coefficient de température de la conductibilité des dissolutions aqueuses offre, à peu près, la même valeur que le coefficient des dissolutions ammoniacales à -60° . Il est intéressant de remarquer que ces deux températures sont très voisines.

D. ÉBULLIOSCOPIE.

Ainsi que nous l'avons rappelé au début, il existe d'après les théories d'Arrhénius une relation entre la conductibilité électrique et les autres propriétés des dissolutions, en particulier l'abaissement moléculaire de la force élastique maxima de la vapeur.

On sait qu'au lieu de déterminer cet abaissement, il est plus commode de déterminer l'élévation de la température d'ébullition, qui, dans les limites où se maintiennent les observations, lui est proportionnelle.

J'ai effectué quelques déterminations de ce genre sur les dissolutions ammoniacales ; j'en donne ci-dessous les résultats, sous toutes réserves d'ailleurs ; ce ne sont que des expériences d'essai, car une étude complète serait fort intéressante, mais constituerait à elle seule un travail de longue haleine.

L'ammoniaque est introduite dans une éprouvette à doubles parois évacuées, dans laquelle on a mis quelques fragments de verre cassé pour régulariser l'ébullition. Un thermomètre à toluène divisé en $1/10$ de degré plonge dans le liquide. On note la température, puis on laisse tomber le sel et on note de nouveau la température quand elle est redevenue stationnaire.

La principale difficulté est d'obtenir une ébullition régulière, ce que je n'ai pu réaliser qu'imparfaitement, comme en témoignent les écarts que présentent les températures d'ébullition observées avant l'addition du sel

(1^{re} colonne du tableau ci-dessous). Mais dans chaque expérience, un abaissement de température s'est nettement manifesté par l'addition du sel.

Les dissolutions que j'ai étudiées renfermaient 1/100 de molécule par litre d'ammoniaque, soit 1/100 de molécule dans 660 grammes d'ammoniaque. (La densité de l'ammoniaque liquide est 0,66, comme je l'ai déterminé par la méthode de la balance hydrostatique).

Le tableau ci-dessous donne les résultats des observations. Dans la colonne K figurent les valeurs de la « constante K » définie comme on le fait d'habitude par la formule :

$$K = \frac{ELM}{100p} = \frac{EL}{100n},$$

E désignant l'élévation de la température d'ébullition observée sur une dissolution qui renferme n molécules du corps dissous dans L grammes du dissolvant: ici nous avons $100\ n = 1$, $L = 660$ et par conséquent :

$$K = 660E$$

SELS	TEMPÉRATURE		DIFFÉRENCE	K
	AVANT LA DISSOLUTION	APRÈS LA DISSOLUTION		
—	—	—	—	—
AzH ⁴ Cl	— 32,2	— 32	0,2	13,2
1/100 norm.				
AzH ⁴ Cl	— 32,2	— 31,85	0,35	23,3
1/50 norm.				
AzH ⁴ I	— 33,1	— 32,8	0,3	20
AgI	— 33	— 32,6	0,4	26,4
PbI ²	— 33	— 32,4	0,6	40
AzO ³ AzH ⁴	— 33,1	— 32,78	0,3	20
AzO ³ K	— 33,1	— 32,7	0,4	26,4

Pour l'eau la constante K est égale à 5,1.

Les valeurs de ces constantes pour les divers dissolvants sont en relation avec leur température d'ébullition T (absolue) et leur chaleur latente de vaporisation moléculaire L.

$$K = \frac{0,0198T_i^2}{L_1}$$

pour l'ammoniaque $L = 290 \times 18 = 5220$ (1)

$$T = 240$$

d'où

$$K = \frac{0,0198 \cdot 240^2}{290} \\ = 0,21.$$

Ce nombre n'a aucun rapport avec les valeurs de K que j'ai trouvées, ce que l'on peut attribuer aussi bien à l'insuffisance des expériences qu'à celle de la formule.

Le seul fait qu'il importe de signaler c'est que j'ai toujours observé après la dissolution du sel une élévation de température.

(1) REGNAULT, *Ann. Ch. et Ph.*, 4^e série, t. XIV, p. 422, 1871.

CONCLUSIONS

1° Les dissolutions des sels dans l'ammoniaque liquéfiée n'obéissent ni à la loi des conductibilités moléculaires limites, ni à la loi de Kohlrausch ; leur conductibilité moléculaire croît constamment avec la dilution et à aucune concentration on ne peut représenter les conductibilités comme la somme de deux nombres caractéristiques des deux ions.

2° Le coefficient de température de ces dissolutions est du même ordre de grandeur que celui des dissolutions aqueuses et ne leur serait à peu près égal que si l'on considérait l'eau au voisinage de 51°.

3° La dissolution du sodium dans l'ammoniaque est un électrolyte ; il ne se produit pas de dépôt appréciable sur les électrodes, ni de dégagement de gaz, il n'y a que des traces de polarisation ; mais la conductibilité augmente avec la température, ce qui est caractéristique des électrolytes ;

4° Il n'y a pas de relation simple entre la conductibilité des dissolutions ammoniacales et la viscosité du dissolvant, et la loi de Grossmann ne s'applique pas à l'ammoniaque.

En terminant, j'ai le devoir de remercier M. BOUTY, l'éminent directeur du laboratoire d'enseignement physique, des précieux conseils qu'il a bien voulu me donner avec tant d'autorité au cours du présent travail.

Je le prie de bien vouloir agréer, ici, l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à M. Lamotte, agrégé préparateur, pour les indications qu'il m'a données au début de mes recherches.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

*Action du gaz ammoniac liquéfié sur les métaux
et leurs composés.*

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 mai 1900.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. DARBOUX.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

GRÉARD.



CHARTRES. — IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT